

Trends of anthropogenic CO₂ along 20° W in the Iberian Basin

Tendencias del CO₂ antropogénico a lo largo de 20° W en la Cuenca Ibérica

NM Fajar*, PC Pardo, L Carracedo, M Vázquez-Rodríguez, AF Ríos, FF Pérez

Instituto de Investigaciones Mariñas (CSIC), Eduardo Cabello 6, 36208 Vigo, Spain.

* Corresponding author. E-mail: nfajar@iim.csic.es

ABSTRACT. The carbon system in the water masses of the Iberian Basin (North Atlantic Ocean) has been affected over the last two decades by the increase in anthropogenic CO₂ (C_{ant}). In order to study the storage of C_{ant} in the Iberian Basin, variables of the carbonic system (i.e., pH, total inorganic carbon, and total alkalinity), among others, were measured during the CAIBOX cruise conducted between July and August 2009 within the framework of the CAIBEX project (Shelf-Ocean Exchanges in the Canary-Iberian Large Marine Ecosystem). The storage of C_{ant} was estimated using two different back-calculation techniques (i.e., the ϕC°_T and TrOCA methods) and for six layers of the water column corresponding to the approximate locations of the characteristic water masses of the region and the mixed layers. For the whole water column and for the year 2009 the C_{ant} storage values determined by the ϕC°_T and TrOCA methods were 88.1 ± 3.8 and 93.7 ± 3.7 molC m⁻², respectively. Moreover, the C_{ant} storage rate from 1993 to 2009 was also estimated considering data from three additional cruises (OACES 1993, CHAOS 1998, and OACES 2003). The C_{ant} storage rates were 1.41 ± 0.25 and 1.67 ± 0.13 molC m⁻² yr⁻¹ with the ϕC°_T and TrOCA methods, respectively. An increase in anthropogenic CO₂ uptake by the ocean can be seen when compared with previous published results. Between the periods 1977–1997 and 1993–2009, the C_{ant} concentration increased around 28–49% in the first 2000 m.

Key words: anthropogenic CO₂, back-calculation.

RESUMEN. El sistema del carbono en las masas de agua de la Cuenca Ibérica (océano Atlántico norte) se ha visto afectado en las últimas dos décadas por el aumento de CO₂ antropogénico (C_{ant}). Durante la campaña CAIBOX (del proyecto Shelf-Ocean Exchanges in the Canary-Iberian Large Marine Ecosystem) y con el fin de estudiar el almacenamiento de C_{ant} en la Cuenca Ibérica, se midieron entre julio y agosto de 2009, entre otras variables, las del sistema del carbónico [pH, carbono inorgánico total (C_T) y alcalinidad total (A_T)]. El almacenamiento de C_{ant} fue estimado usando dos técnicas de retrocálculo diferentes (métodos ϕC°_T y TrOCA) y en seis capas de la columna de agua, correspondientes unas a la ubicación aproximada de las masas de agua típicas de la región y otras a las capas de mezcla de las masas de agua. El almacenamiento de C_{ant} en la columna de agua completa para 2009 fue de 88.1 ± 3.8 molC m⁻² según el método ϕC°_T y de 93.7 ± 3.7 molC m⁻² según el método TrOCA. Por otra parte, se estimó también la tasa de almacenamiento de C_{ant} desde 1993 a 2009, teniendo en cuenta los datos de tres campañas adicionales (OACES 1993, CHAOS 1998 y OACES 2003). Las tasas de almacenamiento de C_{ant} obtenidas fueron 1.41 ± 0.25 y 1.67 ± 0.13 molC m⁻² año⁻¹ según los métodos ϕC°_T y TrOCA, respectivamente, lo que al compararse con estudios previos representa un incremento en la captación de CO₂ antropogénico, ya que entre los periodos 1977–1997 y 1993–2009, la concentración de C_{ant} se aumentó en torno a un 28–49 % en los primeros 2000 m de profundidad.

Palabras clave: CO₂ antropogénico, retrocálculo.

INTRODUCTION

Since the 18th century, the beginning of the industrial period, humankind has emitted large quantities of CO₂ into the atmosphere (Le Quéré 2009), the global average atmospheric CO₂ rising from 280 ppm at the start of the industrial revolution to 381 ppm in 2006 (Canadell *et al.* 2007). As less than half of these emissions remain in the atmosphere, the anthropogenic CO₂ must have been taken up by the ocean or by the land biosphere (Sabine *et al.* 2004). Ongoing efforts are being taken to quantify the magnitude of these two sinks with high enough accuracy. Results from state-of-the-art models have constrained the mean CO₂ uptake rates of land and ocean to 2.6 ± 0.7 and 2.2 ± 0.4 Pg C yr⁻¹, respectively, for the period 1990–2000. For the period 2000–2008, the

INTRODUCCIÓN

Desde el siglo XVIII, al comienzo de la era industrial, la humanidad ha emitido grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera (Le Quéré 2009), aumentando el CO₂ atmosférico medio global de 280 ppm al inicio de la revolución industrial hasta 381 ppm en 2006 (Canadell *et al.* 2007). Sin embargo, menos de la mitad de estas emisiones se mantienen en la atmósfera y, por lo tanto, el CO₂ antropogénico debe haber sido captado por el océano o por la biosfera terrestre (Sabine *et al.* 2004). Se han realizado esfuerzos continuos para cuantificar la magnitud de ambos depósitos con bastante exactitud. Los resultados de los modelos actuales limitan las tasas medias de captación de CO₂ de la tierra y el océano para el periodo 1990–2000 a 2.6 ± 0.7 y 2.2 ± 0.4 Pg C año⁻¹,

models estimated that the CO₂ uptake rates were 2.7 ± 1.0 and 2.3 ± 0.5 Pg C yr⁻¹ for land and ocean, respectively (Le Quéré *et al.* 2009). These results show the variability of these CO₂ sinks and the decreasing trend in the ocean CO₂ uptake fraction. In fact, in spite of the increase in the total amount of CO₂ emitted, the oceanic CO₂ uptake fraction decreased from 27% in the period 1990–2000 to 25% in 2000–2008. The main causes for this decrease could be a weak or limited transport rate of CO₂ from the surface to the deep ocean and also the nonlinearity in carbon chemistry that reduces the CO₂ capture capacity of water when its CO₂ concentration increases (Bindoff *et al.* 2007). As the world's oceanic reservoir accounts for approximately 90% of the natural carbon (Sabine and Tanhua 2010), better knowledge of the variability in the rate of uptake and size of the ocean CO₂ sink is needed to predict global climate effects.

The attention of the marine scientific community is more concretely focussed on estimations of the anthropogenic component (C_{ant}) of the total inorganic carbon (C_T). Despite all new techniques and technological progress, discerning between natural CO₂ and C_{ant} is quite complex. At the end of the 20th century, back-calculation techniques were developed to calculate C_{ant} accumulation in the oceans (Brewer 1978). Back-calculation techniques were born to indirectly estimate C_{ant} in the oceans by subtracting from C_T the effects of remineralization of organic matter (ROM), dissolution of calcium carbonate (Chen and Millero 1979), and CO₂ air-sea disequilibrium (Gruber *et al.* 1996). Several types of these methods have since been applied to the global ocean or partial regions of it: ΔC^* (Gruber *et al.* 1996), $\phi C^{\circ}_{T\text{IPSL}}$ (Lo Monaco *et al.* 2005), TrOCA (Körtzinger *et al.* 1998, Touratier *et al.* 2007), and ϕC°_T (Pérez *et al.* 2008, Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Furthermore, other methods such as the pCFC-age method (shortcut method, Thomas and Ittekkot 2001) and the transient time distribution method (Waugh *et al.* 2006) emerged based on using chlorofluorocarbons (CFC) as tracers to estimate the age for the water masses.

In this work, the Iberian Basin, a specific region of the North Atlantic Basin, was studied in terms of C_{ant}. The importance of the North Atlantic Basin in terms of C_{ant} storage stems from the fact that, despite covering only 15% of the global ocean area, it stores 23% of the total oceanic C_{ant} (Sabine *et al.* 2004). The region of study is located in front of the Iberian Peninsula and enclosed from 45° N latitude to the Canary Islands (25° N) and between 20° W and 8° W longitude (fig. 1). This zone is located inside the North Atlantic gyre, known as the inter-gyre zone (Pollard *et al.* 1996), enclosed between the North Atlantic Current (45–53° N) and the Azores Current (34–35° N, Péliz *et al.* 2005). The vertical thermohaline structure of this region (Carracedo *et al.* 2012) is clearly dominated in the upper layer by Madeira Mode Water (MMW) (Álvarez *et al.* 2005), East North Atlantic Central Water (ENACW) with differentiated branches of sub-polar (ENACW_p) and subtropical (ENACW_T) origin (Rios *et*

respectivamente. Para el periodo 2000–2008, los modelos estiman que las tasas de captación de CO₂ de la tierra y el océano fueron 2.7 ± 1.0 y 2.3 ± 0.5 Pg C año⁻¹, respectivamente (Le Quéré *et al.* 2009). Estos resultados muestran la variabilidad de estos depósitos de CO₂ y la tendencia decreciente de la fracción del CO₂ captada por el océano. De hecho, a pesar del aumento en la cantidad total de CO₂ emitido, la fracción captada por el océano descendió desde 27% en el periodo 1990–2000 hasta 25% en el periodo 2000–2008. Las principales causas de este descenso podrían ser una tasa de transporte de CO₂ débil o limitada desde la superficie hasta las profundidades del océano, y también la no linealidad en la química del carbono, que reduce la capacidad del agua para capturar CO₂ cuando la concentración de éste aumenta (Bindoff *et al.* 2007). Como el reservorio que constituye todo el océano cuenta, aproximadamente, con el 90% del carbono natural (Sabine y Tanhua 2010), es necesario conocer mejor la variabilidad de la tasa de captación y el tamaño del sumidero oceánico de CO₂ para predecir los efectos climáticos globales.

La atención de la comunidad científica marina está, en concreto, más enfocada hacia las estimaciones del componente antropogénico (C_{ant}) del carbono inorgánico total (C_T). A pesar de todas las nuevas técnicas y avances tecnológicos, diferenciar entre CO₂ y C_{ant} es bastante complejo. A finales del siglo XX se desarrollaron técnicas para retrocalcular la acumulación de C_{ant} en los océanos (Brewer 1978). Estas técnicas nacieron con el objetivo de estimar indirectamente el C_{ant} en los océanos, restando al C_T los efectos de la remineralización de la materia orgánica, la disolución del carbonato de calcio (Chen y Millero 1979) y el desequilibrio de CO₂ entre océano y atmósfera (Gruber *et al.* 1996). Desde entonces se han aplicado diferentes clases de métodos tanto para el océano global como en regiones del mismo: ΔC^* (Gruber *et al.* 1996), $\phi C^{\circ}_{T\text{IPSL}}$ (Lo Monaco *et al.* 2005), TrOCA (Körtzinger *et al.* 1998, Touratier *et al.* 2007) y ϕC°_T (Pérez *et al.* 2008, Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Además de los métodos de retrocálculo, surgieron otros métodos, como el pCFC-age (“método abreviado”, Thomas e Ittekkot 2001) y el *Transient Time Distribution* (Waugh *et al.* 2006) que se basan en el uso de clorofluorocarbonos (CFCs) como marcadores para estimar la edad de las masas de agua.

En este trabajo, se estudió la Cuenca Ibérica, una región específica de la cuenca del Atlántico norte, en términos de C_{ant}. La importancia de la cuenca del Atlántico norte en términos de almacenamiento de C_{ant} deriva del hecho de que, a pesar de que ésta cubre solamente 15% del área global del océano, almacena 23% del C_{ant} oceánico total (Sabine *et al.* 2004). La región estudiada se localiza frente a la Península Ibérica y encierra el área desde 45° N de latitud hasta las Islas Canarias (25° N) y entre 20° W y 8° W de longitud (fig. 1); se encuentra dentro del giro del Atlántico Norte, se conoce como “zona inter-giro” (Pollard *et al.* 1996) y está encerrada entre la Corriente del Atlántico Norte (45–53° N) y la

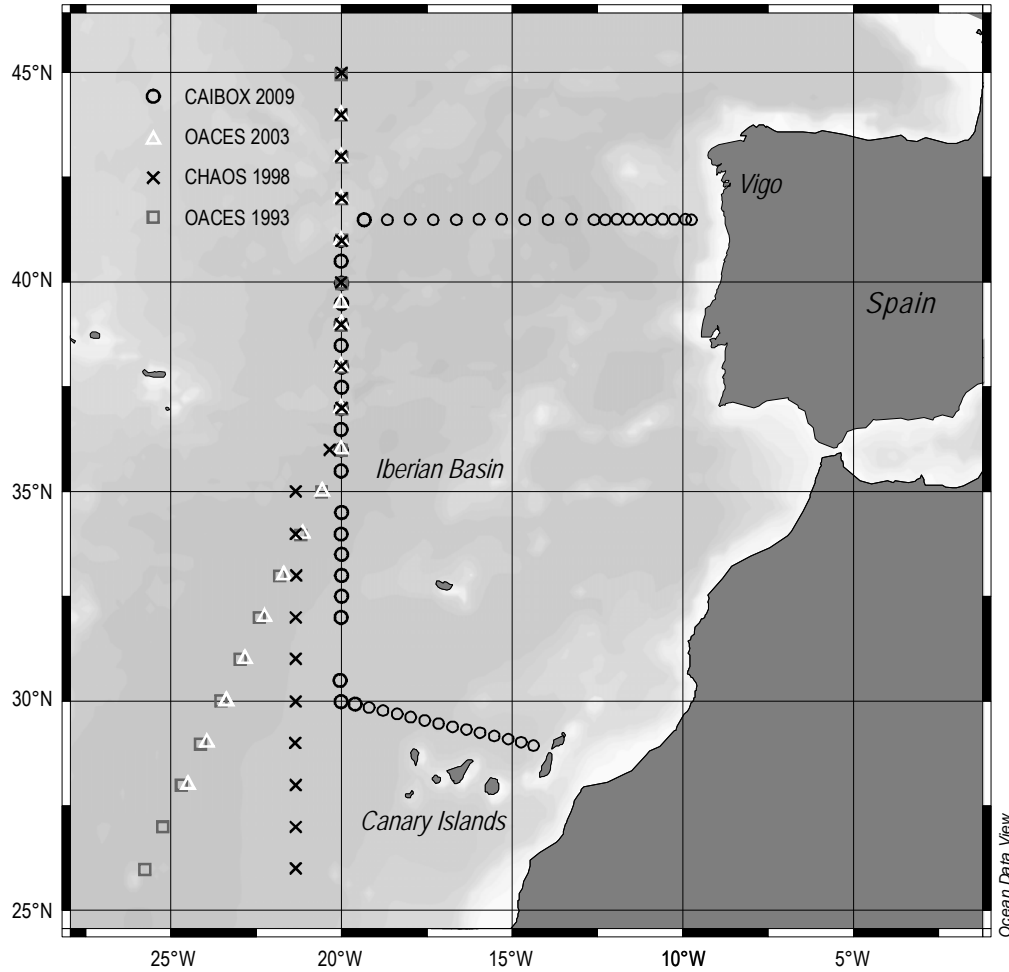


Figure 1. Iberian Basin region and areas of the cruises included in the study: OACES 1993, CHAOS 1998, OACES 2003, and CAIBOX 2009. Only the 20° W section (empty circles in bold) from the CAIBOX 2009 cruise was taken for the study.

Figura 1. Región de la Cuenca Ibérica y áreas cubiertas por las campañas incluidas en este estudio: OACES 1993, CHAOS 1998, OACES 2003 y CAIBOX 2009; de CAIBOX 2009 sólo se tomó para el estudio la sección 20°W (círculos vacíos en negrita).

al. 1992, Castro *et al.* 1998, Álvarez *et al.* 2005), and a small percentage of Antarctic Water (AW) (Ríos *et al.* 1992, Álvarez *et al.* 2005). Between the intermediate and deep water masses the presence of Mediterranean Water (MW) is important (Fraga *et al.* 1982), which is the outflow from the Mediterranean Sea and the most saline water of the water column located at approximately 1000 dbar. Deeper layers of the water column are dominated by Labrador Sea Water (LSW) (Castro *et al.* 1998), while Northeast Atlantic Deep Water (NEADW), divided into upper (NEADW_U) and lower (NEADW_L) branches, and Iceland-Scotland Overflow Water (ISOW) occur in the bottom layers (Álvarez *et al.* 2005). The main properties of all these water masses are shown in table 1.

Taking into account the thermohaline distribution in the Iberian Basin and total alkalinity (A_T), C_T , pH, and nutrient measurements, estimations of C_{ant} concentrations and C_{ant} storage rates have been determined in the present study. Data collected during the CAIBOX cruise in 2009 were used to

Corriente de las Azores (34–35° N, Péliz *et al.* 2005). La estructura termohalina vertical de esta región (Carracedo *et al.* este número) está claramente dominada en su capa superior por el Agua Modal de Madeira (MMW, por sus siglas en inglés) (Álvarez *et al.* 2005), el Agua Central del Atlántico Nororiental (ENACW) con dos ramas diferenciadas, de origen subpolar (ENACW_P) y de origen subtropical (ENACW_T) (Ríos *et al.* 1992, Castro *et al.* 1998, Álvarez *et al.* 2005), y un pequeño porcentaje de Agua Antártica (AA) (Ríos *et al.* 1992, Álvarez *et al.* 2005). Entre las masas de agua intermedia y profunda es importante tener en cuenta la presencia de Agua Mediterránea (MW) (Fraga *et al.* 1982), que es el agua proveniente del mar Mediterráneo y la más salina de la columna de agua, y se sitúa aproximadamente a 1000 dbar. Las capas más profundas de la columna de agua están dominadas por el Agua del Mar de Labrador (LSW) (Castro *et al.* 1998), el Agua Profunda del Atlántico Nororiental (NEADW) dividida en dos componentes (uno superior, NEADW_U, y otro inferior, NEADW_L), y el Agua de

Table 1. Characteristic properties (potential temperature [θ], salinity, nutrients, total alkalinity [A_T], total inorganic carbon [C_T], and oxygen [O_2]) of the main water masses present in the Iberian Basin: subtropical East North Atlantic Central Water (ENACW_T), subpolar East North Atlantic Central Water (ENACW_P), Mediterranean Water (MW), Labrador Sea Water (LSW), Iceland-Scotland Overflow Water (ISOW), upper Northeast Atlantic Deep Water (NEADW_U), lower Northeast Atlantic Deep Water (NEADW_L), Antarctic Water (AW), and Madeira Mode Water (MMW).

Tabla 1. Propiedades características (temperatura potencial [θ], salinidad, nutrientes, alcalinidad total [A_T], carbono inorgánico total [C_T] y oxígeno [O_2]) de las principales masas de agua en la Cuenca Ibérica: Agua Central del Atlántico Nororiental subtropical (ENACW_T) y subpolar (ENACW_P); Agua Mediterránea (MW); Agua del Mar de Labrador (LSW); Agua del Desbordamiento de los Mares de Islandia-Escocia (ISOW); Agua Profunda del Atlántico Nororiental superior (NEADW_U) e inferior (NEADW_L); Agua Antártica (AA), y Agua Modal de Madeira (MMW).

Water mass	θ (°C)	Salinity	SiO ₄ (mmol)	NO ₃ (mmol)	PO ₄ (mmol)	A _T (mmol)	O ₂ (mmol)	C _T (mmol)
ENACW _T	15.30 ± 0.40	36.10 ± 0.02	2.24 ± 1.7	2.12 ± 1.2	0.15 ± 0.05	2363 ± 10	244 ± 3	2096 ± 6
ENACW _P	8.30 ± 0.30	35.23 ± 0.01	10.33 ± 0.6	9.58 ± 1.3	0.73 ± 0.08	2320 ± 7	285 ± 2	2112 ± 12
MW	11.74 ± 0.10	36.50 ± 0.01	8.62 ± 0.8	5.16 ± 0.8	0.31 ± 0.10	2411 ± 1	262 ± 5	2151 ± 4
LSW	3.40 ± 0.20	34.89 ± 0.12	9.85 ± 2.5	12.03 ± 0.7	0.91 ± 0.02	2301 ± 7	320 ± 2	2118 ± 19
ISOW	1.93 ± 0.08	34.96 ± 0.02	11.12 ± 5.0	9.26 ± 2.7	0.85 ± 0.13	2290 ± 3	331 ± 3	2099 ± 4
NEADW _U	2.40 ± 0.003	34.93 ± 0.003	35.00 ± 6.0	11.95 ± 0.2	0.90 ± 0.07	2359 ± 2	328 ± 2	2139 ± 22
NEADW _L	1.92 ± 0.003	34.88 ± 0.002	49.85 ± 5.0	12.94 ± 0.4	1.02 ± 0.03	2360 ± 2	332 ± 3	2147 ± 10
AW	7.50 ± 0.10	35.00 ± 0.02	24.90 ± 0.8	12.40 ± 3.3	0.96 ± 0.30	2320 ± 1	290 ± 2	2092 ± 4
MMW	20.00 ± 0.50	37.00 ± 0.04	0.39 ± 0.3	0.23 ± 0.01	0.01 ± 0.06	2418 ± 13	223 ± 9	2103 ± 3

estimate concentrations of C_{ant} . The estimated C_{ant} was obtained through two different back-calculation techniques, ϕC_T and TrOCA, for six layers of the water column. In order to obtain the C_{ant} storage rates, data from three earlier cruises (OACES 1993, CHAOS 1998, and OACES 2003) were added, covering a period of almost two decades. The C_{ant} storage rates were compared between cruises and with the results obtained by Pérez *et al.* (2010a) for the Azores region. The estimated C_{ant} storage rates were compared to the results reported by Ríos *et al.* (2001), obtaining considerable increments of the rates for the two back-calculating techniques applied. The higher increase of the oceanic C_{ant} storage rate found for the last decade in the Iberian Basin can be a reflection of the corresponding increment reported for the atmosphere.

MATERIAL AND METHODS

The CAIBOX cruise was integrated in the CAIBEX project (Shelf-Ocean Exchanges in the Canary-Iberian Large Marine Ecosystem) and was conducted from 25 July to 14 August 2009 on board the R/V *Sarmiento de Gamboa*. This cruise was constituted by one latitudinal section off the coast of Vigo (41.5° N), one transversal section near the Canary Islands (from 20° W, 30° N to 13° W, 28.6° N), and one longitudinal section along 20° W (fig. 1). The longitudinal section was chosen for this study. A General Oceanics rosette with 24 Niskin bottles (12 L) was thrown at 24 stations along the 20° W section. At each station, 24 depth levels were selected depending on the bathymetry, which varied from 3000 m to

Desbordamiento de Islandia-Escocia (ISOW), que se extiende por las capas inferiores (Álvarez *et al.* 2005). En la tabla 1 se muestran las propiedades principales de todas estas masas de agua.

Teniendo en cuenta la distribución termohalina en la Cuenca Ibérica y las medidas de alcalinidad total (A_T), C_T , pH y nutrientes, en el presente trabajo se estimaron las concentraciones y tasas de almacenamiento de C_{ant} . Los datos recogidos durante la campaña CAIBOX en 2009 se usaron para estimar las concentraciones de C_{ant} . El C_{ant} se estimó en seis capas de la columna de agua mediante dos diferentes técnicas de retrocálculo, ϕC_T y TrOCA. Con el fin de obtener las tasas de almacenamiento de C_{ant} , se añadieron los datos de tres campañas anteriores (OACES 1993, CHAOS 1998, OACES 2003), cubriendo un periodo de casi dos décadas. Se compararon las estimaciones almacenamientos de C_{ant} entre campañas y con los resultados obtenidos por Pérez *et al.* (2010a) en la región de las Azores. Las tasas de almacenamiento de C_{ant} así estimadas se compararon con los resultados de Ríos *et al.* (2001) observándose incrementos considerables de las tasas según las dos técnicas de retrocálculo aplicadas. El incremento de la tasa de almacenamiento de C_{ant} observado en la Cuenca Ibérica durante la última década puede ser un reflejo del incremento correspondiente en la atmósfera.

MATERIALES Y MÉTODOS

La campaña CAIBOX (derivado de las siglas en inglés del proyecto Intercambios océano-plataforma en el Gran

more than 5000 m. The distance between depth levels was approximately constant in the first 1000 m of the water column. Temperature, salinity, oxygen (O₂), and pH were measured at each depth level, whereas nutrients and the other carbonic variables (i.e., A_T, C_T) were taken at specific depths according to the thermohaline distribution.

Nutrients were determined by segmented flow analysis with a Technicon II autoanalyzer (Mouriño and Fraga 1985, Álvarez-Salgado *et al.* 1992). The accuracy of nitrate and phosphate was ± 0.1 and ± 0.01 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. The O₂ samples were analyzed by the Winkler (1888) method.

Seawater pH measurements were made using the spectrophotometric method described in Clayton and Byrne (1993), adding m-cresol purple as indicator. Absorbance measurements were performed with a Shimadzu UV 2401. During all sessions the temperature was controlled by a thermostatic bath at 25 °C. The precision of the measurements with this method is estimated to be less than ± 0.005 pH units (Standard Operating Procedure (SOP) 6b in Dickson *et al.* 2007) and the values of pH are given in total scale.

Measurements of A_T were done by a one endpoint method using an automatic potentiometric titrator (Metrohm 801 Titrando) with a combined glass electrode (Mintrop *et al.* 2000), obtaining a precision of less than ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (SOP 3b in Dickson *et al.* 2007). Potentiometric titration was carried out in an open flask (~ 250 cm³) with HCl (0.1 M) and using two pH endpoints very close between them: 4.45 and 4.42 (Pérez and Fraga 1987). To estimate the accuracy of the A_T method, alkalinity measurements of certified reference material (CRM) of CO₂ from batch 84, provided by Dr. A Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California), were analyzed.

The C_T was determined using a SOMMA (single-operator multiparameter metabolic analyzer) system connected to a model CM101_093 coulometer (UIC.INC, Joliet, Illinois, Johnson *et al.* 1998). In this equipment, CO₂ is carried by a free-CO₂ gas (N₂) into a coulometric cell, where it is quantitatively absorbed after reacting with ethanolamine (Johnson *et al.* 1993). In every C_T analysis session, calibrations were performed with CRM of CO₂, supplied by Dr. A Dickson, to check for the accuracy of the measurements. The precision of this method is ± 4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (SOP 2 in Dickson *et al.* 2007). In those levels of the water column where C_T was not measured, it was calculated from A_T and pH using the inorganic carbon system thermodynamic equations and the acid constants from Mehrbach *et al.* (1973), fitted by Dickson and Millero (1987). The goodness of this approximation can be seen in figure 2, where calculated C_T fits well with measured C_T ($R^2 = 0.99$).

Apart from the CAIBOX cruise, other three cruises were taken into account: OACES 1993, CHAOS 1998, and OACES 2003 (fig. 1, table 2). Stations from each one of them were selected in order to cover the area between 29–42° N latitude and 18–24° W longitude, near the 20° W longitudinal

Ecosistema Marino Canario-Ibérico, CAIBEX, del cual forma parte) se llevó a cabo entre el 25 de julio y el 14 de agosto de 2009 a bordo del B/O *Sarmiento de Gamboa*. Esta campaña constó de una sección latitudinal frente a la costa de Vigo (41.5° N), una sección transversal cerca de las islas Canarias (desde 20° W y 30° N hasta 13° W y 28.6° N), y una sección longitudinal a lo largo de 20° W (fig. 1). Este estudio se ha enfocado en la sección longitudinal. Por medio de un CTD General Oceanics con una roseta de 24 botellas Niskin (12 L) se muestrearon en 24 estaciones a lo largo de la sección 20° W 24 niveles de profundidad dependiendo de la batimetría, que variaron desde 3000 m a más de 5000 m de profundidad. La distancia entre los niveles de profundidad fue aproximadamente constante en los primeros 1000 m de la columna de agua. En cada nivel de profundidad se midieron la temperatura, la salinidad, el oxígeno (O₂) y el pH, mientras que los nutrientes y el resto de las variables del sistema del carbono (A_T y C_T), se tomaron en profundidades específicas de acuerdo con la distribución termohalina.

Los nutrientes se determinaron por medio de un análisis de flujo segmentado con un autoanalyzer Technicon II (Mouriño y Fraga 1985, Álvarez-Salgado *et al.* 1992). La exactitud del nitrato y fosfato fue de ± 0.1 y ± 0.01 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. Las muestras de O₂ se analizaron por el método Winkler (1888).

Para la medición del pH se usó el método espectrofotométrico descrito por Clayton y Byrne (1993), añadiendo púrpura de m-cresol como indicador. Las medidas de absorbancia se llevaron a cabo con un medidor de UV Shimadzu 2401. Durante todas las sesiones, la temperatura se controló con un baño termostático a 25 °C. La precisión de las medidas con este método se estimó en menos de ± 0.005 unidades de pH (procedimiento operativo estándar (SOP) 6b en Dickson 2007) y los valores de pH se presentaron en escala total.

La medición de A_T se hizo con un método a punto final usando un valorador potenciométrico automático (Titrando Metrohm 801) con un electrodo combinado de vidrio (Mintrop *et al.* 2000). Se obtuvo una precisión de menos de ± 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (SOP 3b en Dickson *et al.* 2007). La valoración potenciométrica se llevó a cabo en un matraz abierto (~ 250 cm³) con HCl (0.1 M) y usando dos puntos finales de pH muy cercanos entre sí, esto es, 4.45 y 4.42 (Pérez y Fraga 1987). Con el fin de estimar la exactitud del método para A_T, se analizó la alcalinidad de material de referencia certificado (CRM) de CO₂ del lote 84 proporcionado por A Dickson (Scripps Institution of Oceanography, Universidad de California).

El C_T se determinó usando un sistema SOMMA (*single-operator multiparameter metabolic analyzers*) conectado a un coulómetro modelo CM101_093 (UIC.INC, Joliet, Illinois, Johnson *et al.* 1998). En este equipo, el CO₂ es arrastrado por un gas sin CO₂ (N₂) a la célula coulométrica, donde es absorbido cuantitativamente después de reaccionar con

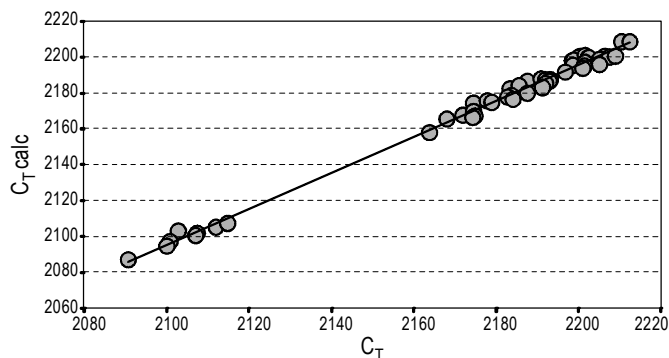


Figure 2. Correlation between calculated and measured total inorganic carbon (C_T , in $\mu\text{mol kg}^{-1}$). The linear equation of the fit is $[C_T(\text{calc}) - 2000] = (0.9997 \pm 0.0109) \times [C_T(\text{meas}) - 2004.6 \pm 1.9]$, with $R^2 = 0.994$ ($n = 50$).

Figura 2. Correlación entre carbono inorgánico total (C_T) calculado y C_T medido. Unidades en $\mu\text{mol kg}^{-1}$. La ecuación lineal de ajuste es: $[C_T(\text{calc}) - 2000] = (0.9997 \pm 0.0109) \times [C_T(\text{medido}) - 2004.6 \pm 1.9]$, con $R^2 = 0.994$ ($n = 50$).

section of CAIBOX (fig. 1). The same variables as in the CAIBOX cruise were taken from the three additional cruises, which can be downloaded from the CARINA website (Carbon in the Atlantic Ocean; http://cdiac.ornl.gov/oceans/CARINA/Carina_inv.html). With these additional data, the combined dataset (20° W CAIBOX cruise included) extends over 16 years (1993–2009).

Among all the back-calculating techniques, two recent ones, TrOCA and ϕC_T^o , were selected to obtain the C_{ant} estimations. Both of them are based on removing from C_T the carbon contributions after the time of water mass formation due to oxidation/reduction processes of organic matter and processes of dissolution of CaCO_3 .

The TrOCA method is an easy-to-apply technique because it only needs measurements of potential temperature (θ), O_2 , C_T , and A_T to define its TrOCA tracer (tracer combining oxygen, inorganic carbon, and total alkalinity). The equation to obtain C_{ant} is unique for the whole ocean and the resulting estimations of C_{ant} seem to be better correlated with

etanolamina (Johnson *et al.* 1993). En cada sesión de análisis de C_T , las calibraciones se realizaron con CRM suministrado por A Dickson, para comprobar la exactitud de las medidas. La precisión de este método es de $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (SOP 2 en Dickson *et al.* 2007). En los niveles de la columna de agua donde no se midió C_T , se calculó a partir de A_T y pH, usando las ecuaciones termodinámicas del sistema del carbono inorgánico y las constantes de ácido de Mehrbach *et al.* (1973) ajustadas por Dickson y Millero (1987). La bondad de esta aproximación puede verse en la figura 2, donde el C_T calculado se ajusta bien al C_T medido ($R^2 = 0.99$).

Además de la campaña CAIBOX, se tomaron en cuenta otras tres campañas: OACES 1993, CHAOS 1998 y OACES 2003 (fig. 1, tabla 2). Se seleccionaron estaciones de cada una de ellas con el fin de cubrir el área de 29°N a 42°N de latitud y de 18° W a 24° W de longitud, cerca de la sección longitudinal 20° W de CAIBOX (fig. 1). De estas tres campañas adicionales se tomaron las mismas variables que en CAIBOX, accesibles a través del sitio de Internet de Carbono en el Océano Atlántico (CARINA; http://cdiac.ornl.gov/oceans/CARINA/Carina_inv.html). Con estos datos, el conjunto de datos combinados (incluida la campaña CAIBOX 20° W) se extiende a un periodo de tiempo aproximado de 16 años (1993–2009).

Para obtener las estimaciones de C_{ant} , se seleccionaron, de entre todas las técnicas de retrocálculo, las dos más recientes: TrOCA y ϕC_T^o . Ambas están basadas en sustraer al C_T las contribuciones de carbono debidas a los procesos de oxidación/reducción de materia orgánica y a los de disolución de CaCO_3 posteriores al momento de la formación de las masas de agua.

El método TrOCA es una técnica fácil de aplicar porque sólo necesita medidas de temperatura potencial (θ), O_2 , C_T y A_T para definir su trazador TrOCA (trazador combinando de oxígeno, carbono inorgánico y alcalinidad total). La ecuación para obtener el C_{ant} es única para todo el océano y las estimaciones de C_{ant} resultantes parecen estar mejor correlacionadas con trazadores antropogénicos (Touratier *et al.* 2007) que las obtenidas a través de otros métodos, como el clásico ΔC^*

Table 2. Summary of the characteristics of the cruises taken into account for the study. The year, principal researcher, and number of stations are shown for each cruise.

Tabla 2. Resumen de las características de las campañas que se consideraron en este estudio. Se muestran el año, el investigador principal y el número de estaciones muestreadas en cada campaña.

Cruise	Cruise information				
	Section	Year	Principal researcher	Expocode	Stations
OACES 1993	OACES/CO ₂ -93	1993	R Wanninkhof	OACES93_A16N	83
CHAOS 1998	WOCE A16N/AR21	1998	D Smythe-Wright	74DI19980423	137
OACES 2003	CLIVAR A16N	2003	J Bullister, N Gruber	3RO20030604	150
CAIBOX 2009	CAIBOX	2009	ED Barton	CAIBOX09	73

anthropogenic tracers (Touratier *et al.* 2007) than other methods such as the classical ΔC^* (Gruber *et al.* 1996). The TrOCA approach estimates anthropogenic CO₂ using the following equation:

$$C_{\text{ant}}^{\text{TrOCA}} = \frac{\text{TrOCA} - \text{TrOCA}^0}{a} \quad (1)$$

where the TrOCA tracer is defined as:

$$\text{TrOCA} = O_2 + a \left(C_T - \frac{1}{2} A_T \right) \quad (2)$$

and TrOCA^0 is a conservative tracer that was deduced from $\Delta^{14}\text{C}$ and CFC-11 tracers and defined as:

$$\text{TrOCA}^0 = e^{\left(b+c \cdot \theta + \frac{d}{A_T^2} \right)} \quad (3)$$

The dimensionless coefficients a , b , c , and d in equations 1, 2, and 3 were properly defined and established in Touratier *et al.* (2007) with an uncertainty associated with the C_{ant} estimations of $\pm 6.25 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

On the other hand, the ϕC_T^0 method is an approach oriented to biogeochemical processes that introduces several improvements to the ΔC^* method described by Lee *et al.* (2003). This back-calculation method uses parameterizations of the terms of A_T^0 and ΔC_{dis} (i.e., preformed total alkalinity and air-sea disequilibrium of CO₂ at the moment of the water mass formation) obtained from the subsurface layer (100–200 m), which accurately represents the wintertime water mass formation conditions (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Apart from this advantage, the ϕC_T^0 method proposes an approximation to the horizontal (spatial) and vertical (temporal) variability of ΔC_{dis} ($\Delta \Delta C_{\text{dis}}$) in terms of C_{ant} and ΔC_{dis} itself. The A_T^0 and ΔC_{dis} parameterizations are applied directly to calculate C_{ant} in those waters above the 5 °C isotherm. For cold deep waters (<5 °C), the ϕC_T^0 method improves the C_{ant} estimations via an extended optimum multi-parameter (eOMP) analysis that takes into account the water mass mixing processes. The following equation describes C_{ant} calculated from ϕC_T^0 :

$$C_{\text{ant}} = \frac{\Delta C^* - \Delta C_{\text{dis}}^t}{1 + \phi \frac{|\Delta C_{\text{dis}}^t|}{C_{\text{ant}}^{\text{sat}}}} \quad (4)$$

where ΔC_{dis}^t is the present-day ΔC_{dis} , $C_{\text{ant}}^{\text{sat}}$ is the theoretical saturation concentration of C_{ant} of the sample, depending mostly on the atmospheric CO₂ partial pressure ($p\text{CO}_2$) at the

(Gruber *et al.* 1996). La aproximación TrOCA estima el CO₂ antropogénico usando la siguiente ecuación:

$$C_{\text{ant}}^{\text{TrOCA}} = \frac{\text{TrOCA} - \text{TrOCA}^0}{a} \quad (1)$$

donde el trazador TrOCA se define como:

$$\text{TrOCA} = O_2 + a \left(C_T - \frac{1}{2} A_T \right) \quad (2)$$

y TrOCA^0 es un trazador conservativo deducido a partir de los trazadores $\Delta^{14}\text{C}$ y CFC-11 y definido por:

$$\text{TrOCA}^0 = e^{\left(b+c \cdot \theta + \frac{d}{A_T^2} \right)} \quad (3)$$

Los coeficientes adimensionales a , b , c y d de las ecuaciones 1, 2 y 3 fueron correctamente definidos y establecidos por Touratier *et al.* (2007) con una incertidumbre asociada a las estimaciones de C_{ant} de $\pm 6.25 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Por otra parte, el método ϕC_T^0 es una aproximación orientada a procesos biogeoquímicos que introduce varias mejoras al método ΔC^* descrito por Lee *et al.* (2003). Este método de retrocálculo utiliza parametrizaciones de los términos A_T^0 y ΔC_{dis} (es decir, la alcalinidad total preformada y el desequilibrio océano-atmósfera de CO₂ al momento de la formación de las masas de agua) obtenidos en la capa subsuperficial (100–200 m), que representan con bastante exactitud las condiciones de la formación de masas de agua en invierno (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Además de esta ventaja, el método ϕC_T^0 propone una aproximación a la variabilidad horizontal (espacial) y vertical (temporal) de ΔC_{dis} ($\Delta \Delta C_{\text{dis}}$) en términos de C_{ant} y ΔC_{dis} propiamente dicho. Las parametrizaciones de A_T^0 y ΔC_{dis} se aplican directamente para calcular el C_{ant} en aguas por encima de la isoterma de 5 °C. Para aguas frías y profundas (<5 °C), el método ϕC_T^0 mejora las estimaciones de C_{ant} a través de un análisis óptimo multiparamétrico extendido (OMPe), que tiene en cuenta los procesos de mezcla de las masas de agua. La ecuación que describe el C_{ant} calculado a partir de ϕC_T^0 es:

$$C_{\text{ant}} = \frac{\Delta C^* - \Delta C_{\text{dis}}^t}{1 + \phi \frac{|\Delta C_{\text{dis}}^t|}{C_{\text{ant}}^{\text{sat}}}} \quad (4)$$

donde ΔC_{dis}^t es el ΔC_{dis} actual, $C_{\text{ant}}^{\text{sat}}$ es la concentración de saturación teórica de C_{ant} de la muestra, que depende principalmente de la presión parcial del CO₂ ($p\text{CO}_2$) atmosférica en el momento de la formación de la masa de agua, $\phi = 0.55 \pm$

moment of the water mass formation, $\phi = 0.55 \pm 0.10$ is a proportionality factor assumed to be constant except in the equator where it is positive, and ΔC^* is described after Gruber *et al.* (1996):

$$\Delta C^* = C_T - \frac{AOU}{R_C} - 0.5(PA_T - PA_T^0) - C_{T,eq}^\pi \quad (5)$$

where $\frac{AOU}{R_C}$ and $0.5(PA_T - PA_T^0)$ account for ROM and $CaCO_3$ dissolution, respectively, $AOU = O_{2,sat}^0 - O_2$ is the apparent oxygen utilization, PA_T and PA_T^0 are the total and preformed potential alkalinity, respectively, and $C_{T,eq}^\pi$ is the preformed total inorganic carbon concentration in equilibrium with the pre-industrial atmosphere.

Rigorous description of the ϕC_T^0 method can be found in Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009a), who estimated an uncertainty of $\pm 5.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for the C_{ant} estimation by a random propagation of the errors associated with the input variables. The MATLAB script to run the ϕC_T^0 method is available at the CO_2 Group webpage: <http://oceano.iim.csic.es/co2group/index.html>.

RESULTS

The concentration of C_{ant} (hereinafter $[C_{ant}]$) was estimated by the ϕC_T^0 and TrOCA methods for each of the cruises previously described (OACES 1993, CHAOS 1998, OACES 2003) and section $20^\circ W$ from CAIBOX 2009, and the distributions of the variables obtained with each method are shown in figure 3. Negative values of $[C_{ant}]$ using the TrOCA method are shown as zeros in order to better visualize the differences. All plots show very similar vertical gradients of $[C_{ant}]$ regardless of the method used for the estimations, with the highest amounts in the warm surface waters and low values near the bottom. The range of variation depends on the cruise (year) and slightly on the method, and gradually increases from $0-50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in OACES 1993 (fig. 3a-b) to $0-70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in CAIBOX 2009 (fig. 3g-h). In general, the ϕC_T^0 method estimates slightly higher $[C_{ant}]$ than TrOCA in deep waters (>3000 dbar) for all the cruises. On the contrary, $[C_{ant}]$ estimated using TrOCA are higher near the surface (<500 dbar). In intermediate layers, both methods estimated very similar $[C_{ant}]$ values. Actually, both methods show high determination coefficients in each cruise, as can be seen in figure 4.

In general, $[C_{ant}]$ is importantly related to the characteristics of the water masses present in the water column. The $20^\circ W$ section from the CAIBOX cruise was selected in order to study the distribution of the variables in the Iberian Basin (table 1, fig. 5). The AOU, A_T , and C_T distributions along the selected section are shown in figure 5. The vertical thermohaline structure is clearly dominated in the upper

0.10 es un factor de proporcionalidad que se supone constante, excepto en el ecuador, donde es positivo, y ΔC^* es la descrita por Gruber *et al.* (1996), esto es:

$$\Delta C^* = C_T - \frac{AOU}{R_C} - 0.5(PA_T - PA_T^0) - C_{T,eq}^\pi \quad (5)$$

donde $\frac{AOU}{R_C}$ y $0.5(PA_T - PA_T^0)$ representan, respectivamente, la remineralización de la materia orgánica y la disolución de $CaCO_3$, $AOU = O_{2,sat}^0 - O_2$ es el consumo aparente de oxígeno, PA_T y PA_T^0 son, respectivamente, la alcalinidad potencial total y la preformada, y $C_{T,eq}^\pi$ es la concentración de carbono inorgánico total en equilibrio con la atmósfera preindustrial.

La descripción rigurosa del método ϕC_T^0 se puede encontrar en Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009a), quienes estimaron una incertidumbre de $\pm 5.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para la estimación del C_{ant} a través de una propagación de errores aleatoria asociada a las variables de entrada. Además, la secuencia de comandos de MATLAB para ejecutar el método ϕC_T^0 está disponible en la página web "Grupo de CO_2 ": <http://oceano.iim.csic.es/co2group/index.html>.

RESULTADOS

La concentración de C_{ant} (en adelante $[C_{ant}]$) se estimó a través de los métodos ϕC_T^0 y TrOCA para cada una de las campañas previamente descritas (OACES 1993, CHAOS 1998, OACES 2003) y la sección $20^\circ W$ de CAIBOX en 2009. En la figura 3 se muestran las distribuciones de las variables obtenidas con cada método. Los valores negativos de $[C_{ant}]$ obtenidos al utilizar el método TrOCA se muestran como ceros con el fin de visualizar mejor las diferencias. Todas las gráficas muestran gradientes verticales de $[C_{ant}]$ muy similares; independientemente de la metodología utilizada para las estimaciones, las mayores cantidades aparecen en las aguas cálidas superficiales y los valores más bajos cerca del fondo. El rango de variación depende de la campaña (año), ligeramente del método y se incrementa gradualmente desde $0-50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en OACES 1993 (fig. 3a-b) a $0-70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en CAIBOX 2009 (fig. 3g-h). En general, para todas las campañas, el método ϕC_T^0 estima $[C_{ant}]$ ligeramente mayores que el método TrOCA en aguas profundas (>3000 dbar). Por el contrario, las $[C_{ant}]$ estimadas utilizando el método TrOCA son más altas cerca de la superficie (<500 dbar). En capas intermedias ambos métodos estiman valores de $[C_{ant}]$ muy similares. En realidad, como se puede observar en la figura 4, ambos métodos muestran un alto coeficiente de determinación en cada campaña.

En general, las $[C_{ant}]$ están muy relacionadas con las características de las masas de agua presentes en la columna de agua. Para estudiar la distribución de las variables en la

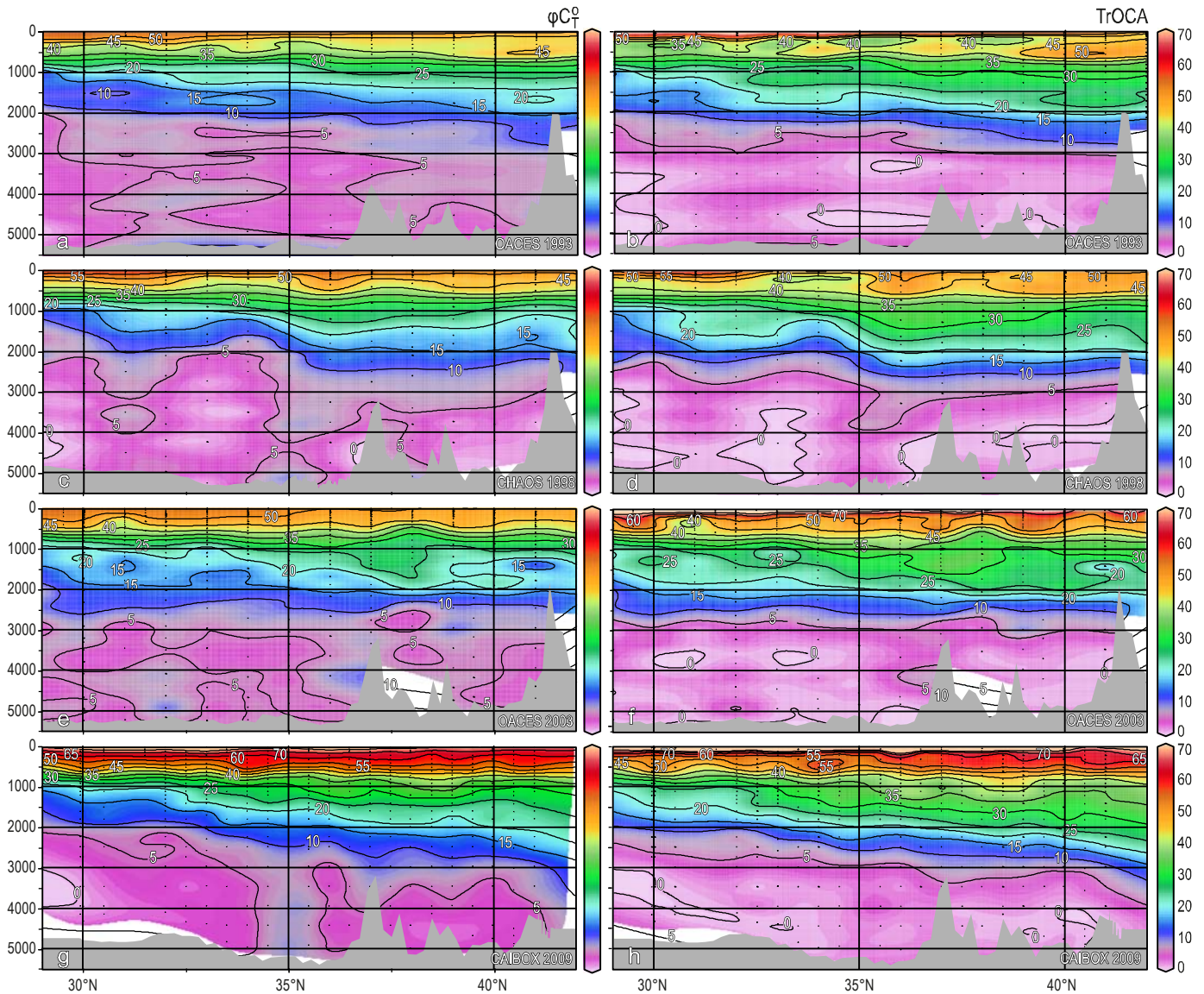


Figure 3. Vertical profiles of anthropogenic carbon (C_{ant}) in the Iberian Basin estimated using the ϕC_T^0 and TrOCA methods.

Figura 3. Perfiles verticales de carbono antropogénico (C_{ant}) estimados con los métodos ϕC_T^0 y TrOCA en la Cuenca Ibérica.

layers (<500 dbar) by NACW, with AOU values ranging from 20 to 60 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (fig. 5a). At ~1000 dbar in the south part of the section, a small percentage of AW is identified by the AOU maximum (~110 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 5a). At the same depth but in the center of the section, MW emphasizes its presence showing an A_T maximum (2375 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 5b). In the north part of the section, LSW shows its intense influence through AOU, A_T , and C_T minima (fig. 5a–c). The distribution of C_T (fig. 5c) reveals the effect of biogeochemistry on the values of this variable. In the upper layers (<500 dbar), the lowest C_T values (fig. 5c) are due to the high quantities of CO₂ taken up by the photosynthesis of primary producers. In deeper layers (>3000 dbar), the high values of C_T (fig. 5c) are due to the processes of ROM and CaCO₃ dissolution, which are also represented by the relatively high values of A_T

columna de agua de la Cuenca Ibérica, se seleccionó la sección 20° W de la campaña CAIBOX (tabla 1, fig. 5). En la figura 5 se muestran las distribuciones de AOU, A_T y C_T a lo largo de la sección seleccionada. La estructura termohalina vertical está claramente dominada por la NACW en las capas superiores (<500 dbar), con valores de AOU que oscilan entre 20 y 60 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (fig. 5a). En la parte sur de la sección, a ~1000 dbar, se identifica un pequeño porcentaje de AA definido por un máximo de AOU (~110 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 5a). A la misma profundidad pero en el centro de la sección, el MW acentúa su presencia con un máximo de A_T (2375 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, fig. 5b). En la parte norte de la sección, la LSW muestra su intensa influencia a través de valores mínimos de AOU, A_T y C_T (fig. 5a–c). La distribución de C_T (fig. 5c) revela el efecto de la biogeoquímica en los valores de esta

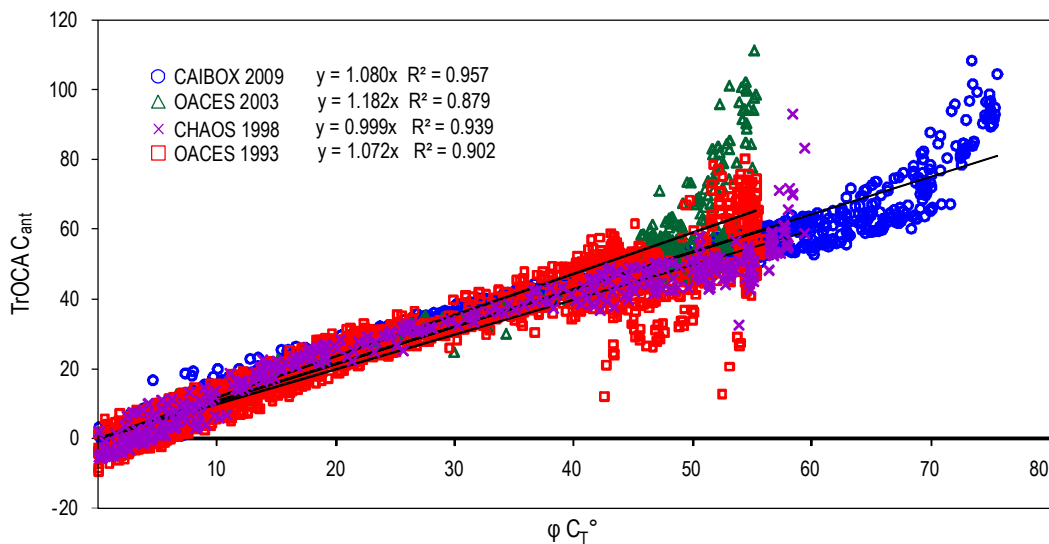


Figure 4. Correlation between estimated data calculated by the TrOCA and ϕC_T^0 methods for each cruise. Fit equations and determination coefficients for each of them are also given.

Figura 4. Correlación entre los datos estimados con los métodos TrOCA y ϕC_T^0 para cada campaña. También se dan las ecuaciones y coeficientes de determinación para cada una de ellas.

(fig. 5b). The ROM is also detected by the steady and high values of AOU found at these depths (fig. 5a).

In order to relate the values of $[C_{ant}]$ to the thermohaline distribution of the region, the water column was divided into six layers distinguished based on density ranges. These density ranges were selected according to a temperature-salinity diagram performed with data from all the cruises (fig. 6). The uppermost layers (NACW, MW; fig. 6a) were delimited using 1000 dbar as the pressure level of reference, while 2000 dbar was the level of reference for deeper layers (fig. 6b). The NACW layer includes all data from the surface to the 31.8 kg m^{-3} isopycnal. The MW layer contains all data from the 31.8 to 32.25 kg m^{-3} density isolines. The mixed MW-LSW layer includes all data between the 32.25 kg m^{-3} isopycnal calculated at 1000 dbar as level of reference and the 36.89 kg m^{-3} isopycnal calculated at 2000 dbar as level of reference. In deep waters, the LSW layer and the deep mixed layer can be distinguished enclosing all data between the 36.89 and 36.95 kg m^{-3} isopycnals and the 36.95 and 37.05 kg m^{-3} isopycnals, respectively. Finally, the upper and lower NEADW and ISOW were included in the North Atlantic Deep Water (NADW) layer, which includes data from the 37.05 kg m^{-3} isopycnal to the bottom.

Once the layers were defined, $[C_{ant}]$ values were obtained using the ϕC_T^0 and TrOCA methods and separately for each cruise (year). Mean $[C_{ant}]$ values were obtained for each layer by vertical and horizontal integration (Pérez *et al.* 2010a). The thickness of each layer was computed as the average vertical distance between layers, weighted by the separation between stations. The vertical integration was done between

variable. En las capas superiores (<500 dbar), los valores más bajos de C_T (fig. 5c) se deben a las grandes cantidades de CO_2 captado por la fotosíntesis de los productores primarios. En capas más profundas (>3000 dbar), los valores altos de C_T (fig. 5c) se deben a procesos de remineralización de la materia orgánica y disolución de CaCO_3 , representados por los valores relativamente altos de A_T (fig. 5b) que se encuentran en dichas capas. La remineralización de materia orgánica se detecta también por los altos y estables valores de AOU a dichas profundidades (fig. 5a).

Con el objetivo de relacionar los valores de $[C_{ant}]$ con la distribución termohalina en la región, la columna de agua se dividió en seis capas diferenciadas en base a intervalos de densidad. Estos intervalos de densidad se seleccionaron de acuerdo a un diagrama T-S realizado con datos de todas las campañas (fig. 6). Las capas superiores (NACW, MW, fig. 6a) se delimitaron utilizando 1000 dbar como nivel de presión de referencia, mientras que el nivel de referencia para las capas más profundas fue de 2000 dbar (fig. 6b). La capa de NACW incluye todos los datos desde la superficie hasta la isopicna de 31.8 kg m^{-3} . La capa de MW contiene todos los datos desde la isopicna de 31.8 hasta la de 32.25 kg m^{-3} . La capa de mezcla de MW-LSW incluye todos los datos entre la isopicna de 32.25 kg m^{-3} , calculada a 1000 dbar como nivel de referencia y la isopicna de 36.89 kg m^{-3} , calculada a 2000 dbar como nivel de referencia. En aguas profundas pueden diferenciarse la capa de LSW y la capa de mezcla profunda, quedando todos los datos ajustados entre las isopicnas de 36.89 y 36.95 kg m^{-3} , y de 36.95 y 37.05 kg m^{-3} , respectivamente. Por último, el NEADW superior e inferior y el ISOW

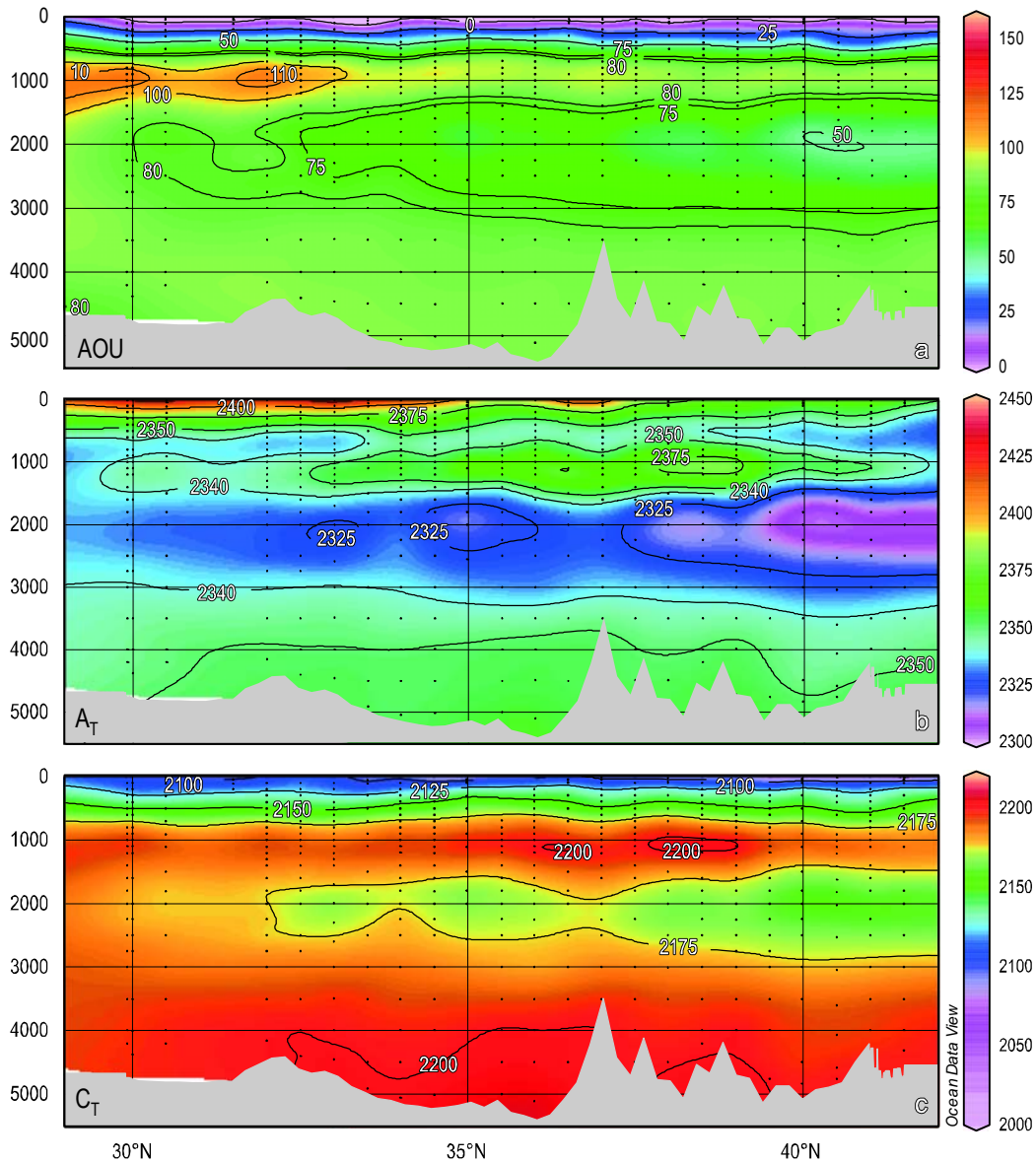


Figure 5. Vertical distribution in the CAIBOX 20° W section of (a) apparent oxygen utilization (AOU, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) total alkalinity (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$), and (c) total inorganic carbon (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$).

Figura 5. Distribución vertical en la sección 20°W de la campaña CAIBOX: (a) consumo aparente de oxígeno (AOU, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) alcalinidad total (A_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (c) carbono inorgánico total (C_T , $\mu\text{mol kg}^{-1}$).

the upper and lower limits of the layers, while the limits in the horizontal integration depended on each cruise (fig. 1). In table 3, the average values of thickness and $[C_{\text{ant}}]$ estimated using ϕC_T^0 ($[C_{\text{ant}}]_{\phi}$) and TrOCA ($[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$) are shown for each layer and for each cruise (denoted by the year in which each one was performed). The integrated-average values of salinity, θ , and AOU are also shown. In general, $[C_{\text{ant}}]$ tends to increase in all the layers and decreases downward in the water column, as was previously shown in figure 3. The highest $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ and $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ were found in the NACW layer for 2009, with values of 55.1 ± 0.6 and

se incluyeron en la capa de NADW (Agua Profunda del Atlántico Norte), que recoge los datos desde la isopícnica de 37.05 kg m^{-3} hasta el fondo.

Una vez definidas las capas, los valores de $[C_{\text{ant}}]$ se obtienen usando los métodos ϕC_T^0 y TrOCA por separado para cada campaña (año). La media de los valores de $[C_{\text{ant}}]$ se obtiene para cada capa por medio de una integración vertical y horizontal (Pérez *et al.* 2010a). El espesor de cada capa se calculó como el promedio de la distancia vertical entre capas ponderado por la separación entre estaciones. La integración vertical se hizo entre los límites superior e inferior de las

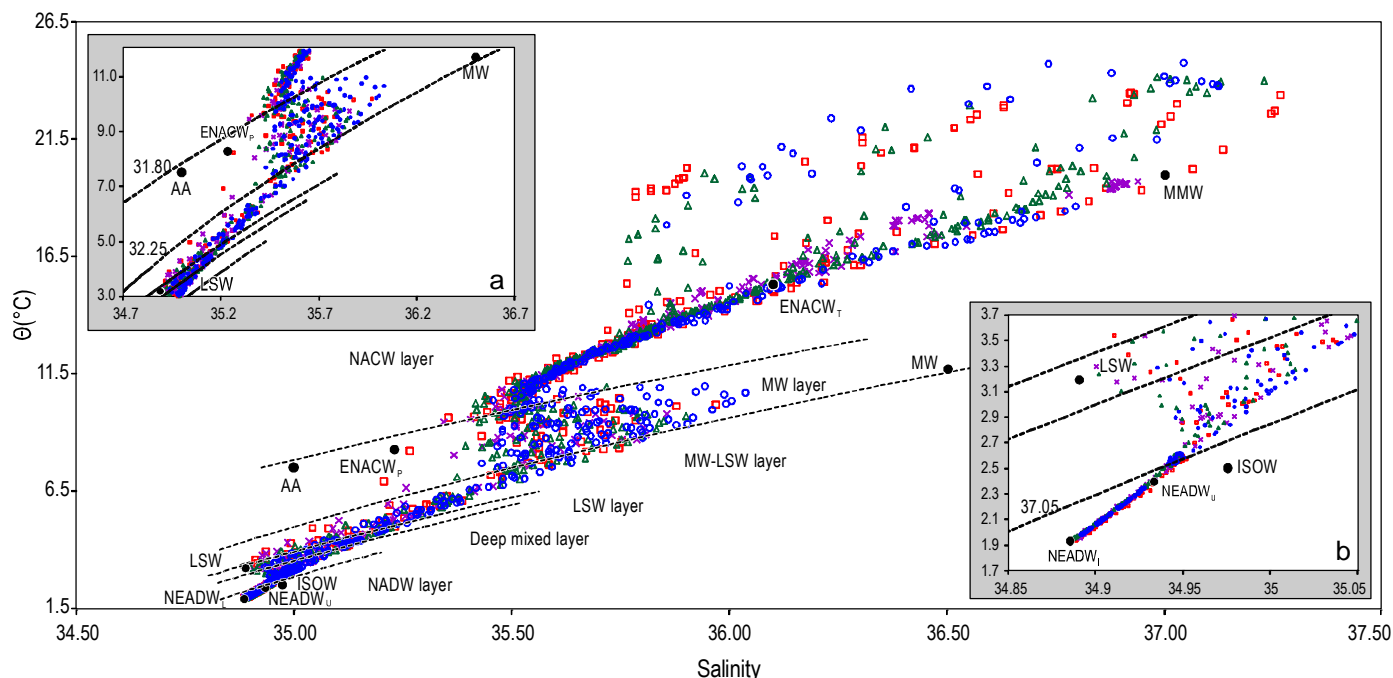


Figure 6. Temperature-salinity diagram with the locations of the principal water masses of the region (●). Data from cruises CAIBOX 2009 (○), OACES 2003 (△), CHAOS 1998 (×) and OACES 1993 (□). The six layers into which the water column was divided are also shown: (a) upper layers, including North Atlantic Central Water (NACW), Mediterranean Water (MW), and MW-Labrador Sea Water (LSW) layers; and (b) deep layers, including LSW, deep mixed, and North Atlantic Deep Water (NADW) layers. The isopycnals limiting each one of the layers are also represented (dashed lines).

Figura 6. Diagrama T-S con la ubicación de las principales masas de agua de la región (●). Datos de las campañas CAIBOX 2009 (○), OACES 2003 (△), CHAOS 1998 (×) y OACES 1993 (□). También se muestran las seis capas en las que se divide la columna de agua: (a) capas superiores que incluyen Agua Central del Atlántico Norte (NACW), Agua Mediterránea (MW) y MW-Agua del Mar del Labrador (LSW); y (b) capas profundas que incluyen LSW, Mezcla Profunda y Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). También se presentan las isopícnas que limitan cada una de las capas (líneas punteadas).

$56.8 \pm 0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively (table 3). Note the relatively high values of $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ and $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ in the MW layer, ranging from 18.8 ± 0.9 to $28.9 \pm 0.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and from 22.2 ± 1.0 to $33.8 \pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively (table 3). $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ and $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ are very similar for all layers and years, $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ being slightly higher than $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ in almost all cases except for the NADW layer. The differences between $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ and $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ range from $6.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the MW-LSW layer to $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the deep mixed layer (table 3). In the NADW layer, $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ shows values around $3.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ higher than $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ (table 3), the average values of $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ and $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ in this layer being $4.5 \pm 0.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $1.5 \pm 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. It is also noticeable in this deep layer that the variability of $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ between years is almost null compared to that of $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$. Furthermore, C_{ant} storage values are given for each year and each method estimated by the addition of $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ and $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ in each layer multiplied by the thickness of the respective layer. The storage of C_{ant} ranges from 66.9 ± 4.1 to $88.1 \pm 3.8 \text{ molC m}^{-2}$ for the ϕC°_T method and from 67.9 ± 4.0 to $93.7 \pm 3.7 \text{ molC m}^{-2}$ for

capas, mientras que los límites para la integración horizontal dependen de cada campaña (fig. 1). En la tabla 3 se muestran los valores medios de espesor y las $[C_{\text{ant}}]$ estimadas por los métodos ϕC°_T ($[C_{\text{ant}}]_{\phi}$) y TrOCA ($[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$) para cada capa y campaña (indicados por el año en que se llevó a cabo cada campaña). También se incluyen en la tabla los promedios integrados de la salinidad, θ , y AOU. En términos generales, la $[C_{\text{ant}}]$ tiende a aumentar con el tiempo en todas las capas y disminuye hacia el fondo en la columna de agua, como se mostró previamente en la figura 3. Las mayores $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ y $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ se encontraron en la capa de NACW para 2009 (55.1 ± 0.6 y $56.8 \pm 0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente; tabla 3). Se deben subrayar los valores relativamente altos de $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ y $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ en la capa de MW, cuyos valores varían desde 18.8 ± 0.9 hasta $28.9 \pm 0.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y desde 22.2 ± 1.0 hasta $33.8 \pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente (tabla 3). Las $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ y $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ son muy similares para todas las capas y años, siendo las $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ ligeramente mayores que las $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ en casi todos los casos excepto en la capa de NADW. Las diferencias entre $[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ y $[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ oscilan desde $6.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$

Table 3. Mean values (\pm standard error of the estimation) of thickness, salinity, potential temperature (θ), apparent oxygen utilization (AOU), and concentration of anthropogenic carbon ($[C_{\text{ant}}]$) estimated by the ϕC°_T and TrOCA methods in each one of the six layers defined. Also shown are the C_{ant} storage values for each year, as well as the $[C_{\text{ant}}]$ variation rates for each layer and the C_{ant} storage rates for the water column.

Tabla 3. Promedios (\pm error estándar de estimación) de espesor, salinidad, temperatura potencial (θ), consumo aparente de oxígeno (AOU) y concentración de carbono antropogénico ($[C_{\text{ant}}]$) estimados por los métodos ϕC°_T y TrOCA en cada una de las seis capas definidas. También se muestran los almacenamientos de C_{ant} para cada año junto con las tasas de variación de $[C_{\text{ant}}]$ para cada capa y las tasas de almacenamiento de C_{ant} para toda la columna.

Year	Thickness (m)	Salinity	θ (°C)	AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$[C_{\text{ant}}]_{\phi}$ rate ($\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$)	$[C_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ rate ($\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$)
NACW							0.85 ± 0.24	0.95 ± 0.13
1993	753 ± 11	35.947 ± 0.001	13.979 ± 0.002	45.7 ± 0.1	41.0 ± 0.6	42.0 ± 0.6		
1998	729 ± 21	35.876 ± 0.001	13.467 ± 0.002	44.9 ± 0.1	42.9 ± 0.6	43.9 ± 0.6		
2003	736 ± 25	35.926 ± 0.001	14.341 ± 0.002	42.1 ± 0.1	45.0 ± 0.5	50.7 ± 0.5		
2009	722 ± 11	35.878 ± 0.001	13.652 ± 0.002	42.9 ± 0.1	55.1 ± 0.6	56.6 ± 0.6		
MW							0.61 ± 0.06	0.70 ± 0.06
1993	481 ± 31	35.492 ± 0.001	8.443 ± 0.004	104.6 ± 0.2	18.8 ± 1.1	22.2 ± 0.9		
1998	545 ± 39	35.556 ± 0.001	8.857 ± 0.004	100.4 ± 0.2	21.9 ± 1.0	25.8 ± 1.0		
2003	473 ± 32	35.565 ± 0.001	8.913 ± 0.003	99.2 ± 0.1	23.9 ± 0.7	28.2 ± 0.7		
2009	509 ± 15	35.653 ± 0.001	9.148 ± 0.003	94.2 ± 0.1	28.9 ± 0.6	33.8 ± 0.8		
MW-LSW							0.32 ± 0.07	0.40 ± 0.06
1993	446 ± 48	35.305 ± 0.001	5.891 ± 0.004	76.0 ± 0.2	15.9 ± 1.0	21.6 ± 0.9		
1998	420 ± 47	35.273 ± 0.001	5.689 ± 0.004	72.5 ± 0.2	16.0 ± 1.3	22.3 ± 1.4		
2003	462 ± 39	35.336 ± 0.001	6.059 ± 0.004	76.7 ± 0.2	18.7 ± 1.0	25.1 ± 0.9		
2009	411 ± 22	35.333 ± 0.001	5.953 ± 0.004	73.6 ± 0.2	20.7 ± 1.0	27.7 ± 0.9		
LSW							0.47 ± 0.08	0.59 ± 0.05
1993	437 ± 54	35.112 ± 0.001	4.247 ± 0.005	71.2 ± 0.2	10.5 ± 1.2	13.6 ± 1.2		
1998	339 ± 47	35.061 ± 0.001	4.004 ± 0.006	64.0 ± 0.3	12.1 ± 1.2	16.5 ± 1.3		
2003	473 ± 41	35.100 ± 0.002	4.218 ± 0.007	67.5 ± 0.4	16.2 ± 1.8	20.4 ± 1.5		
2009	406 ± 33	35.074 ± 0.001	4.088 ± 0.005	61.8 ± 0.2	17.5 ± 1.2	22.8 ± 1.2		
Deep mixed							0.16 ± 0.06	0.16 ± 0.02
1993	673 ± 78	34.990 ± 0.001	3.104 ± 0.004	69.9 ± 0.2	7.3 ± 1.0	8.2 ± 1.0		
1998	883 ± 63	34.993 ± 0.001	3.161 ± 0.004	71.1 ± 0.2	7.3 ± 0.9	9.0 ± 0.8		
2003	833 ± 78	34.982 ± 0.001	3.038 ± 0.004	70.2 ± 0.2	9.4 ± 1.0	10.1 ± 1.1		
2009	880 ± 55	34.979 ± 0.001	2.990 ± 0.004	71.4 ± 0.2	9.4 ± 0.9	10.6 ± 0.9		
NADW							0.01 ± 0.07	0.02 ± 0.01
1993	1710 ± 151	34.916 ± 0.001	2.216 ± 0.003	84.7 ± 0.2	4.8 ± 0.8	1.4 ± 0.8		
1998	1584 ± 142	34.911 ± 0.001	2.184 ± 0.003	85.0 ± 0.2	3.6 ± 0.8	1.6 ± 0.8		
2003	1523 ± 200	34.908 ± 0.001	2.160 ± 0.003	84.8 ± 0.1	5.1 ± 0.8	1.4 ± 0.9		
2009	1572 ± 85	34.917 ± 0.001	2.219 ± 0.003	84.9 ± 0.1	4.5 ± 0.7	1.7 ± 0.7		
C_{ant} storage (molC m^{-2})								
1993					66.9 ± 4.1	67.9 ± 4.0		
1998					68.3 ± 4.1	73.8 ± 4.2		
2003					78.9 ± 4.2	85.0 ± 4.1		
2009					88.1 ± 3.8	93.7 ± 3.7		
C_{ant} storage rate ($\text{molC m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)							1.41 ± 0.25	1.67 ± 0.13

the TrOCA method (table 3). The storage rates obtained with the TrOCA method are between 1 and 7 molC m⁻² higher than those obtained with the ϕC_T^0 method for the years 1993 and 2003, respectively. In general, the C_{ant} storage values increase with the year independently of the method of estimation.

Despite the fact that a first overview of the temporal evolution of $[C_{ant}]$ between 1993 and 2009 can be perceived from previous results, the temporal evolution of $[C_{ant}]_\phi$ and $[C_{ant}]_{TrOCA}$ for each layer is shown in figure 7, together with that of C_{ant} storage and C_{ant}^{sat} (in $\mu\text{mol kg}^{-1}$). In this figure, the decrease in $[C_{ant}]$ with depth and the generally higher values of $[C_{ant}]_{TrOCA}$ (dashed lines, fig. 7) relative to $[C_{ant}]_\phi$ (solid lines, fig. 7) mentioned before can also be seen. It is also noticeable that the storage values estimated using the TrOCA method (iTrOCA, fig. 7) are higher than those from the ϕC_T^0 method (i ϕC_T^0 , fig. 7). There is a general increasing trend in $[C_{ant}]_\phi$ and $[C_{ant}]_{TrOCA}$ in each of the layers and of the C_{ant} storage values for both methods. The slopes of the different lines (fig. 7) give the values of the $[C_{ant}]$ variation rates (in $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$) and C_{ant} storage rates (in molC m⁻² yr⁻¹) shown in table 3. The same pattern found for $[C_{ant}]$ is also shown by the $[C_{ant}]$ variation rates, with high values of the trend in the upper layers and very low values in the NADW layer (table 3). For instance, in the NACW layer, the $[C_{ant}]$ variation rate are 0.85 ± 0.24 and $0.95 \pm 0.13 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ estimated by ϕC_T^0 and TrOCA, respectively, while in the NADW layer, the $[C_{ant}]$ variation rates from ϕC_T^0 and TrOCA are 0.01 ± 0.07 and $0.02 \pm 0.01 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$, respectively (table 3). It is worth highlighting the high $[C_{ant}]$ variation rates that appear in the MW layer: 0.61 ± 0.06 and $0.70 \pm 0.06 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ for ϕC_T^0 and TrOCA, respectively (table 3). The $[C_{ant}]$ variation rates do not depend on either of the two methods of estimation. Although the $[C_{ant}]$ variation rates from TrOCA seem generally higher than those from ϕC_T^0 , the differences between them are not statistically significant. The trend for the C_{ant} storage rates in the studied region is also positive, with storage rates of 1.41 ± 0.25 and $1.67 \pm 0.13 \text{molC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ for ϕC_T^0 and TrOCA, respectively.

DISCUSSION

Two methods were used to estimate the distribution and temporal variability of $[C_{ant}]$ in the Iberian Basin region: ϕC_T^0 and TrOCA. Six vertical layers were defined in agreement with the thermohaline distribution of the region in order to relate the estimations of $[C_{ant}]$ to the water masses present in the region. In general terms, the results obtained from both methods are quite similar, given the same pattern in the vertical distribution of $[C_{ant}]$ (fig. 3, table 3). The values of $[C_{ant}]$ were higher in the upper NACW layer (between 41.0 ± 0.6 and $55.1 \pm 0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for ϕC_T^0 and between 42.0 ± 0.6 and $56.6 \pm 0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for TrOCA), but close to the expected

en la capa de MW-LSW a $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en la capa de mezcla profunda (tabla 3). En la capa de NADW las $[C_{ant}]_\phi$ muestran valores en torno a $3.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ más altos que los de las $[C_{ant}]_{TrOCA}$ (tabla 3), siendo los promedios de $[C_{ant}]_\phi$ y $[C_{ant}]_{TrOCA}$ en esta capa de 4.5 ± 0.7 y $1.5 \pm 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. En esta capa profunda también se observa que la variabilidad de las $[C_{ant}]_{TrOCA}$ entre años es casi nula comparada con la de las $[C_{ant}]_\phi$. Además, los almacenamientos de C_{ant} para cada año y estimación por cada uno de los métodos vienen dados por la suma de las $[C_{ant}]_\phi$ y $[C_{ant}]_{TrOCA}$ en cada capa multiplicadas por el espesor de la capa correspondiente. Los almacenamientos de C_{ant} oscilan entre 66.9 ± 4.1 y $88.1 \pm 3.8 \text{molC m}^{-2}$ para el método ϕC_T^0 y entre 67.9 ± 4.0 y $93.7 \pm 3.7 \text{molC m}^{-2}$ para el método TrOCA (tabla 3). Los almacenamientos obtenidos con el método TrOCA son entre 1 y 7 molC m⁻² más altos que los obtenidos con el método ϕC_T^0 para 1993 y 2003, respectivamente. En general, los almacenamientos de C_{ant} aumentan con los años independientemente del método de estimación.

A pesar de que se puede tener una primera visión general de la evolución temporal de la $[C_{ant}]$ entre 1993 y 2009 a partir de los resultados anteriores, en la figura 7 se muestra la evolución temporal de la $[C_{ant}]_\phi$ y $[C_{ant}]_{TrOCA}$ para cada capa junto con la de los almacenamientos de C_{ant} y C_{ant}^{sat} (en $\mu\text{mol kg}^{-1}$). En esta figura se observa también el descenso de las $[C_{ant}]$ con la profundidad y, en general, mayores valores de $[C_{ant}]_{TrOCA}$ (líneas discontinuas en la fig. 7) respecto a las $[C_{ant}]_\phi$ (líneas continuas en la fig. 7), como ya se ha mencionado anteriormente. También se observa que los almacenamientos estimados según el método TrOCA (iTrOCA, fig. 7) son mayores que los del método ϕC_T^0 (i ϕC_T^0 , fig. 7). Hay una tendencia general al incremento en la $[C_{ant}]_\phi$ y $[C_{ant}]_{TrOCA}$ en cada una de las capas y en el almacenamiento de C_{ant} con ambos métodos. Las pendientes de las diferentes líneas (fig. 7) dan los valores de las tasas de variación en la $[C_{ant}]$ (en $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{año}^{-1}$) y las tasas de almacenamiento de C_{ant} (en molC m⁻² año⁻¹) que se muestran en la tabla 3. Se observó el mismo patrón para las tasas de variación en la $[C_{ant}]$ que para las $[C_{ant}]$, con altos valores de la tendencia en las capas superiores y valores muy bajos en la capa de NADW (tabla 3). Por ejemplo, la tasa de variación en la $[C_{ant}]$ en la capa de NACW varía de 0.85 ± 0.24 a $0.95 \pm 0.13 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{año}^{-1}$ cuando se estima con ϕC_T^0 y TrOCA, respectivamente, mientras que en la capa NADW, las tasas de variación en la $[C_{ant}]$ a partir de los métodos ϕC_T^0 y TrOCA son de 0.01 ± 0.07 y $0.02 \pm 0.01 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{año}^{-1}$, respectivamente (tabla 3). Cabe destacar la altas tasas de variación en la $[C_{ant}]$ que aparecen en la capa de MW, esto es, 0.61 ± 0.06 y $0.70 \pm 0.06 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{año}^{-1}$ para los métodos ϕC_T^0 y TrOCA, respectivamente (tabla 3). Las tasas de variación en la $[C_{ant}]$ no dependen de ninguno de los dos métodos de estimación. Aunque las tasas de variación en la $[C_{ant}]$ del método TrOCA parecen

values when seawater was in equilibrium with the increasing atmospheric pCO₂. These values decreased progressively (table 3, fig. 7) from the upper layer to the NADW layer, where [C_{ant}] ranged from 3.6 ± 0.8 to 5.1 ± 0.8 μmol kg⁻¹ and from 1.4 ± 0.8 to 1.7 ± 0.7 μmol kg⁻¹ for φC_T⁰ and TrOCA, respectively. Specifically, the TrOCA method estimated higher values of [C_{ant}] than the φC_T⁰ method for all layers except the NADW layer. This likely overestimation of [C_{ant}] by the TrOCA method was also reported by Yool *et al.* (2010), who analyzed the method from a theoretical standpoint. The same results have been reported for the Atlantic Basin after comparison with other back-calculation methods (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009b). On the other hand, Huertas *et al.* (2009) found an increase of [C_{ant}] estimated by the TrOCA method with depth in the Strait of Gibraltar, contrary to the results presented here, which indicates the non-universal appliance of the TrOCA method. Even in a completely different oceanic area, the eastern South American coast (Ríos *et al.* 2010), high values of [C_{ant}]_{TrOCA} (some of them over the theoretical limit of C_{ant}^{sat}) have been found in the upper layers. The reason for this bias in the TrOCA

generalmente más altas que las del método φC_T⁰, las diferencias entre ellos no son estadísticamente significativas. La tendencia de las tasas de almacenamiento de C_{ant} en la región estudiada también es positiva, con tasas de almacenamiento de 1.41 ± 0.25 y 1.67 ± 0.13 molC m⁻² año⁻¹ para φC_T⁰ y TrOCA, respectivamente.

DISCUSIÓN

Se utilizaron dos métodos para estimar la distribución y variabilidad temporal de [C_{ant}] a lo largo de la región de la Cuenca Ibérica, el método φC_T⁰ y el método TrOCA. Conforme a la distribución termohalina de la región, se definieron seis capas verticales con el objetivo de relacionar las estimaciones de [C_{ant}] con las masas de agua presentes en la región. En términos generales, los resultados obtenidos con ambos métodos son bastante similares, dando el mismo patrón en la distribución vertical de [C_{ant}] (fig. 3, tabla 3). Los valores de [C_{ant}] son más altos en la capa superior de NACW (entre 41.0 ± 0.6 y 55.1 ± 0.6 μmol kg⁻¹ con el método φC_T⁰ y entre 42.0 ± 0.6 y 56.6 ± 0.6 μmol kg⁻¹ con el método

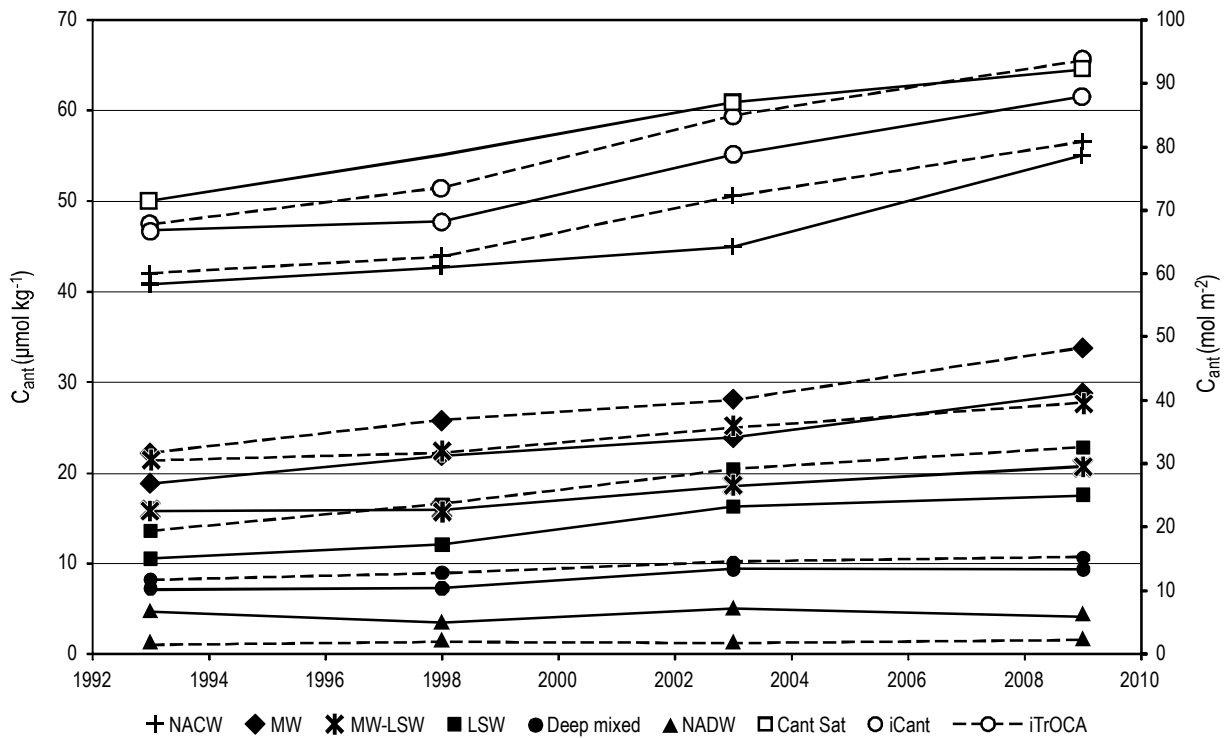


Figure 7. Time evolution of anthropogenic carbon (C_{ant} , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) estimated by the ϕC_T^0 (continuous lines) and TrOCA (dashed lines) approaches in each layer (+, ◆, *, ■, ●, ▲) and of C_{ant} storage rates (molC m^{-2} , ○). The theoretical saturation concentration, C_{ant}^{sat} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$, □), is also shown.

Figura 7. Evolución temporal del carbono antropogénico (C_{ant} , $\mu\text{mol kg}^{-1}$) estimado mediante las aproximaciones ϕC_T^0 (líneas continuas) y TrOCA (líneas discontinuas) en cada capa (+, ◆, *, ■, ●, ▲) y las tasas de almacenamiento de C_{ant} en molC m^{-2} (○). También se muestra la concentración de saturación teórica (C_{ant}^{sat}) (□) en $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

method is probably due to the assumption that air-sea flux of CO_2 increases with temperature and alkalinity (Yool *et al.* 2010). In the NADW layer the estimations of $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ were lower than $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\phi}$. Actually, the low values of $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ for this layer were obtained after assuming all negative $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ estimations to be zero (approximately 70% of TrOCA estimations in the NADW layer are negative), which helps when the methods are compared, but corroborates the existence of important bias in the TrOCA method at least in some areas. Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009b) also obtained negative results for the bottom layers using the TrOCA method for the whole Atlantic Ocean. On the other hand, $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\phi}$ never exceeded the $\text{C}_{\text{ant}}^{\text{sat}}$ values in the upper layers because the ϕC_T method is limited at the surface to saturation values and it is constrained to keep negative disequilibria ($\Delta\text{C}_{\text{dis}} < 0$) in relation to the pre-industrial era (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). These slight differences between both methods can also be a consequence of the $\Delta\text{C}_{\text{dis}}$ term. This term is assumed zero in the TrOCA method, whereas in the ϕC_T method it stems from the main assumption that $\Delta\text{C}_{\text{dis}}$ varies with time, contrary to the classical assumption of invariability of $\Delta\text{C}_{\text{dis}}$ in the classical back-calculation methods (Gruber *et al.* 1996, Lo Monaco *et al.* 2005, Sabine and Tanhua 2010). This same pattern, i.e., higher values of $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ in all the water column except near the bottom where $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\phi}$ estimations are higher than those of $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$, was also found in the Azores region (Pérez *et al.* 2010a), which is very close to the Iberian Basin.

The C_{ant} storage values obtained separately for each cruise by both methods were also very similar, from 66.9 ± 4.1 to $88.1 \pm 3.8 \text{ molC m}^{-2}$ for ϕC_T and from 67.9 ± 4.0 to $93.7 \pm 3.7 \text{ molC m}^{-2}$ for TrOCA, and clearly indicated an increase in C_{ant} storage in the Iberian Basin over time. In order to have a quantitative comparison of these data, results obtained by Pérez *et al.* (2010a) for the Azores region were considered. In that work, data from the AZORES I (1998), OACES 1993, and METEOR 2004 cruises, among others, were analyzed. OACES 1993 was included in the present study and the other two cruises were conducted within the period of time studied here. Pérez *et al.* (2010a) obtained higher C_{ant} storage values in the OACES 1993 cruise, with differences relative to the results obtained here of ~ 3 and $\sim 6 \text{ molC m}^{-2}$ for the ϕC_T and TrOCA methods, respectively. Interestingly, these differences are attributed to the different methodology in the vertical integration of $[\text{C}_{\text{ant}}]$, which in Pérez *et al.* (2010a) was made based on an average profile of $[\text{C}_{\text{ant}}]$ and not on a more realistic mean-layered $[\text{C}_{\text{ant}}]$ as was done here. Moreover, more stations were taken into account in the Iberian Basin than by Pérez *et al.* (2010a). The C_{ant} storage estimated for AZORES I (Pérez *et al.* 2010a) was $\sim 10 \text{ molC m}^{-2}$ (approximated for the two back-calculating methods) higher than the value found here for CHAOS 1998. In spite of the different vertical integration method, this difference could also be due to the different location of the AZORES I cruise (fig. 1 in

TrOCA) pero son próximos a los valores esperados cuando el agua de mar está en equilibrio con la creciente pCO_2 atmosférica. Estos valores descienden progresivamente (tabla 3, fig. 7) desde la capa superior hasta la capa de NADW, donde las $[\text{C}_{\text{ant}}]$ están entre 3.6 ± 0.8 y $5.1 \pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y entre 1.4 ± 0.8 y $1.7 \pm 0.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para los métodos ϕC_T y TrOCA, respectivamente. Específicamente, el método TrOCA estima valores de $[\text{C}_{\text{ant}}]$ más altos que el método ϕC_T para todas las capas excepto para la capa de NADW. Esta probable sobreestimación de la $[\text{C}_{\text{ant}}]$ con el método TrOCA ya ha sido descrita en el trabajo de Yool *et al.* (2010), quienes analizaron el método desde un punto de vista teórico. Los mismos resultados se han obtenido para la Cuenca Atlántica después de la comparación con otros métodos de retrocálculo (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009b). Por otra parte, Huertas *et al.* (2009) en el Estrecho de Gibraltar localizaron un incremento con la profundidad de las $[\text{C}_{\text{ant}}]$ estimadas por el método TrOCA, al contrario que los resultados aquí presentados, lo que indica que la aplicación del método TrOCA no es universal. Incluso se encontraron valores altos de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ (algunos de ellos por encima del límite teórico de $\text{C}_{\text{ant}}^{\text{sat}}$) en las capas superiores en un área oceánica completamente diferente, en la costa oriental de América del Sur (Ríos *et al.* 2010). La razón de este sesgo en el método TrOCA radica probablemente en la suposición de que el flujo de CO_2 océano-atmósfera aumenta con la temperatura y la alcalinidad (Yool *et al.* 2010). Las estimaciones de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ en la capa de NADW son más bajas que las de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\phi}$. En realidad, los bajos valores de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ para esta capa se obtienen después de suponer nulas todas las estimaciones negativas de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ (aproximadamente 70% de las estimaciones de TrOCA en la capa de NADW son negativas), lo cual ayuda cuando se comparan los métodos, pero corrobora la existencia de un sesgo importante en el método TrOCA en al menos algunas áreas. Vázquez-Rodríguez *et al.* (2009b) obtuvieron también en todo el Océano Atlántico resultados negativos en torno a capas profundas usando el método TrOCA. Por otro lado, la $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\phi}$ nunca excede los valores de $\text{C}_{\text{ant}}^{\text{sat}}$ en las capas superiores, porque el método ϕC_T está limitado en superficie a los valores de saturación y está obligado a mantener un desequilibrio negativo ($\Delta\text{C}_{\text{dis}} < 0$) con respecto a la era preindustrial (Vázquez-Rodríguez *et al.* 2009a). Estas ligeras diferencias entre las estimaciones de ambos métodos pueden también ser una consecuencia del término $\Delta\text{C}_{\text{dis}}$. Este término se supone cero en el método TrOCA mientras que en el método ϕC_T se deriva de la hipótesis principal de que $\Delta\text{C}_{\text{dis}}$ varía con el tiempo, contraria a la hipótesis clásica de la invariabilidad de $\Delta\text{C}_{\text{dis}}$ en los métodos clásicos de retrocálculo (Gruber *et al.* 1996, Lo Monaco *et al.* 2005, Sabine y Tanhua 2010). Este mismo patrón, es decir, valores más altos de las $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$ en toda la columna de agua excepto cerca del fondo, donde las estimaciones de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\phi}$ son mayores que las de $[\text{C}_{\text{ant}}]_{\text{TrOCA}}$, también se encontró en la región de las Azores (Pérez *et al.* 2010a), que está muy cerca de la Cuenca Ibérica.

Pérez *et al.* 2010a) relative to CHAOS 1998 (fig. 1). AZORES I was conducted close to the Mid-Atlantic Ridge, so higher proportions of LSW with high [C_{ant}] were sampled. Nonetheless, the METEOR 2004 cruise produced C_{ant} storage values of 87 ± 1 and 92 ± 1 molC m⁻² with φC_T⁰ and TrOCA, respectively (Pérez *et al.* 2010a), very close, but higher, to the values for OACES 2003 (78.9 ± 4.2 and 85.0 ± 4.1 molC m⁻² with φC_T⁰ and TrOCA, respectively), thus corroborating the temporal increase in C_{ant} storage of the Iberian Basin. In this sense, there is also good consistency with the C_{ant} storage values of 87 ± 5 and 95 ± 5 molC m⁻² for φC_T⁰ and TrOCA, respectively, obtained for the Bay of Biscay during the VACLAN-2005 cruise (Castaño-Carrera *et al.* 2012).

The [C_{ant}] variation rates estimated in the Iberian Basin for each one of the layers show high values in the NACW layer and in the MW layer (~0.90 and ~0.65 μmol kg⁻¹ yr⁻¹, respectively) and a progressive decrease of the rates toward the bottom. For the whole water column, the C_{ant} storage rates were 1.41 ± 0.25 molC m⁻² yr⁻¹ with the φC_T⁰ method and 1.67 ± 0.13 molC m⁻² yr⁻¹ with the TrOCA method. Importantly, all rates show no statistically significant differences between the two estimating methods. No methodology dependent results were also obtained by Pérez *et al.* (2010a) for the period 1981–2004 in the Azores region, where the C_{ant} storage rates were 1.32 ± 0.11 molC m⁻² yr⁻¹ with φC_T⁰ and 1.18 ± 0.16 molC m⁻² yr⁻¹ with TrOCA. The C_{ant} storage rates found here for the period 1993–2009 are higher than those found by Pérez *et al.* (2010a), which can be a signal of an acceleration of the C_{ant} uptake by the ocean, at least in the Iberian Basin region.

To look for a more reliable sign of this C_{ant} acceleration, previous storage rate estimations can be of great help. From 1977 to 1997, Ríos *et al.* (2001) estimated [C_{ant}] off the coast of the Iberian Peninsula by a back-calculation technique and obtained a C_{ant} storage rate of 0.95 molC m⁻² yr⁻¹ for the upper 2000 m. In order to compare both periods of time, all data (1993–2009) were recalculated for the first 2000 m in the Iberian Basin, and the average percentage of C_{ant} storage between 0 and 2000 m represented 80.6 ± 1.4% and 86.7 ± 1.1% of the total C_{ant} storage for φC_T⁰ and TrOCA, respectively. Thus, the C_{ant} storage rates in the upper 2000 m estimated by φC_T⁰ and TrOCA were 1.21 ± 0.18 and 1.42 ± 0.19 molC m⁻² yr⁻¹, respectively. These rates, relative to the value found by Ríos *et al.* (2001), mean an increase of C_{ant} storage rate of ~28% considering the φC_T⁰ method and of ~49% considering the TrOCA method.

The cause of this increase in the C_{ant} storage rate found in the Iberian Basin could be linked to a similar increase in atmospheric CO₂. According to Mauna Loa annual mean CO₂ data (Dr. P Tans, NOAA/ESRL <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>), atmospheric CO₂ increased from ~334 ppm in 1977 to ~387 ppm in 2009. Splitting these increasing trends into the two periods previously mentioned,

Los almacenamientos de C_{ant} obtenidos de forma separada para cada campaña fueron también muy similares para ambos métodos, de 66.9 ± 4.1 a 88.1 ± 3.8 molC m⁻² con el método φC_T⁰ y de 67.9 ± 4.0 a 93.7 ± 3.7 molC m⁻² con el método TrOCA, y claramente indican un aumento con el tiempo en el almacenamiento de C_{ant} en la Cuenca Ibérica. Con el fin de tener una comparación cuantitativa de estos datos, se consideraron los resultados del trabajo de Pérez *et al.* (2010a) en la región de las Azores. En dicho trabajo se estudiaron, entre otros, los datos de las campañas AZORES I (1998), OACES 1993 y METEOR 2004. En el presente trabajo también se incluyó OACES 1993 y las otras dos campañas se realizaron durante el periodo de tiempo estudiado aquí. Pérez *et al.* (2010a) obtuvieron valores mayores de los almacenamientos de C_{ant} en la OACES 1993, con diferencias respecto a los resultados aquí obtenidos de ~3 y ~6 molC m⁻² para el método φC_T⁰ y para el TrOCA, respectivamente. Curiosamente, estas diferencias se atribuyen a la diferente metodología en la integración vertical de las [C_{ant}], que en Pérez *et al.* (2010a) se hizo en base a un perfil medio de [C_{ant}] y no en base a un promedio más realista de [C_{ant}] promediadas por capas como se hizo aquí. Por otra parte, para la Cuenca Ibérica en este trabajo se consideraron más estaciones que en el de Pérez *et al.* (2010a). El almacenamiento de C_{ant} que se estimó para la AZORES I (Pérez *et al.* 2010a) fue ~10 molC m⁻² (aproximado para los dos métodos de retrocálculo), mayor que el valor encontrado aquí para la CHAOS 1998. A pesar del diferente método de integración vertical, esta disparidad podría ser también debida a la diferente localización de la campaña AZORES I (fig. 1 en Pérez *et al.* 2010a) respecto a la CHAOS 1998 (fig. 1). La AZORES I se extiende cerca de la Dorsal Mesoatlántica, por lo que en ella se muestrearon mayores proporciones de LSW con alta [C_{ant}]. Sin embargo, en la campaña METEOR 2004 se obtuvieron unos almacenamientos de 87 ± 1 y 92 ± 1 molC m⁻² con φC_T⁰ y TrOCA, respectivamente (Pérez *et al.* 2010a), muy cercanos a los valores de la OACES 2003 (78.9 ± 4.2 y 85.0 ± 4.1 molC m⁻² con φC_T⁰ y TrOCA, respectivamente) pero mayores, lo que corrobora el aumento temporal en el almacenamiento de C_{ant} en la Cuenca Ibérica. En este sentido, hay también buena consistencia con los almacenamientos de C_{ant} de 87 ± 5 y 95 ± 5 molC m⁻² con los métodos φC_T⁰ y TrOCA, respectivamente, obtenidos para el golfo de Vizcaya durante VACLAN-2005 (Castaño-Carrera *et al.* 2012, este número).

Las tasas de variación de las [C_{ant}] estimadas en la Cuenca Ibérica para cada una de las capas muestran valores altos en las capas de NACW y MW (~0.90 y ~0.65 μmol kg⁻¹ año⁻¹, respectivamente) y un descenso progresivo hacia el fondo. Para la columna de agua completa, las tasas de almacenamiento de C_{ant} fueron de 1.41±0.25 molC m⁻² año⁻¹ según el método φC_T⁰ y 1.67 ± 0.13 molC m⁻² año⁻¹ según el método TrOCA. Es importante destacar que todas las tasas muestran diferencias estadísticamente no significativas entre los dos métodos de estimación. También Pérez *et al.* (2010a)

1977–1997 and 1993–2009, the average CO₂ variation rates were 1.49 ± 0.02 and 1.92 ± 0.02 ppm yr⁻¹ for each period, respectively. The rate of CO₂ increase in the atmosphere is of ~29%, which is a value very close to the increase in the ocean C_{ant} storage rate found here (~28–49%). Nevertheless, Pérez *et al.* (2010b), for the region of the North Atlantic Subpolar Gyre (where the Iberian Basin region is partially included), found a decrease of ~48% in the C_{ant} storage rates from the first half of the 1990s to the period 1997–2006. According to Pérez *et al.* (2010b), this decrease is linked to the high and low phases of the North Atlantic Oscillation, that act over the volumetric census of the water masses present in the region. As can be deduced from these results, storage rates can vary between nearby areas depending on the dynamics of the region and also on the time period studied. In view of all these different quantities found, more insight into C_{ant} storage and C_{ant} storage rates is needed in order to get a better understanding of the carbon cycle in the atmosphere-ocean system.

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of the data presented in this paper were obtained by the CAIBEX project: Shelf-Ocean Exchanges in the Canary-Iberia Large Marine Ecosystem (CTM2007-66408-C02/MAR), supported by the Spanish Council for Education and Science. The first author was funded by a predoctoral fellowship from the JAE (Junta para la Ampliación de Estudios) program which is jointly financed by the Spanish National Research Council (CSIC) and The European Social Fund. The authors thank the cruise participants, both the crew of the R/V *Sarmiento de Gamboa* and the scientific and technical team, for their indispensable help. We are also very grateful to XA Álvarez-Salgado and V Viéitez dos Santos for providing the nutrient data.

REFERENCES

- Álvarez-Salgado XA, Fraga F, Pérez FF. 1992. Determination of nutrient salts both in sea and brackish waters by automatic methods. The phosphate blank. *Mar. Chem.* 39: 311–319.
- Álvarez M, Pérez FF, Shoosmith DR, Bryden HL. 2005. Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *J. Geophys. Res.* 110: C09S03, doi:10.1029/2004JC002633.
- Bindoff NL, Willebrand J, Artale V, Cazenave A, Gregory J, Gulev S, Hanawa K, Le Quéré C, Levitus S, Nojiri Y, Shum CK, Talley LD, Unnikrishnan A. 2007. Observations: Oceanic Climate Change and Sea Level. In: Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL (eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 386–432.
- Brewer PG. 1978. Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophys. Res. Lett.* 5: 997–1000.
- Canadell J, Le Quéré C, Raupach MR, Fields C, Buitenhuis ET, Ciais P, Conway TJ, Gillett NP, Houghton RA, Marland G. 2007. Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth
- obtuvieron que para el periodo 1981–2004 en la región de las Azores ningún resultado depende de la metodología, con tasas de almacenamiento de C_{ant} de 1.32 ± 0.11 molC m⁻² año⁻¹ según el método ϕC_T^0 y 1.18 ± 0.16 molC m⁻² año⁻¹ según el método TrOCA. Las tasas de almacenamiento de C_{ant} encontradas aquí para el periodo 1993–2009 son más altas que las encontradas por Pérez *et al.* (2010a), lo que puede ser una señal de una aceleración en la captación de C_{ant} por el océano, al menos en la región de la Cuenca Ibérica.
- Las estimaciones de la tasa de almacenamiento de C_{ant} en periodos anteriores pueden ser de gran ayuda para buscar una evidencia más fiable de esta aceleración. De 1977 a 1997, Ríos *et al.* (2001) estimaron [C_{ant}] en la costa de la Península Ibérica a través de una técnica de retrocálculo, y obtuvieron una tasa de almacenamiento de C_{ant} de 0.95 molC m⁻² año⁻¹ para los 2000 m superiores. Con el fin de comparar dos periodos de tiempo, todos los datos (1993–2009) se recalcularon para los primeros 2000 m en la Cuenca Ibérica, encontrando que el porcentaje medio de almacenamiento de C_{ant} entre 0 y 2000 m representa $80.6 \pm 1.4\%$ y $86.7 \pm 1.1\%$ del almacenamiento total de C_{ant} según ϕC_T^0 y TrOCA, respectivamente; por lo tanto, las tasas de almacenamiento de C_{ant} por encima de 2000 m estimadas por estos métodos son de 1.21 ± 0.18 y 1.42 ± 0.19 molC m⁻² año⁻¹, respectivamente. Estas tasas, respecto al valor encontrado por Ríos *et al.* (2001), significan un incremento en la tasa de almacenamiento de C_{ant} en torno a 28% considerando el método ϕC_T^0 y a ~49% según el método TrOCA.
- La causa de este aumento en la tasa de almacenamiento de C_{ant} que se encontró en la Cuenca Ibérica podría estar relacionada con el aumento del CO₂ atmosférico. De acuerdo con la media anual de datos de CO₂ (Dr. P Tans, NOAA/ESRL <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>), el CO₂ atmosférico aumentó de ~334 ppm en 1977 a ~387 ppm en 2009. Las tasas medias de variación del CO₂, dividiendo estas tendencias de incremento entre los dos periodos previamente mencionados, 1977–1997 y 1993–2009, son 1.49 ± 0.02 y 1.92 ± 0.02 ppm año⁻¹ para cada periodo, respectivamente. La tasa de incremento del CO₂ en la atmósfera es de ~29%, que es un valor muy cercano al aumento de la tasa del almacenamiento de C_{ant} aquí encontrada (~28–49%). Sin embargo, para la región del Giro Subpolar del Atlántico norte (que incluye parcialmente la región de la Cuenca Ibérica), Pérez *et al.* (2010b) encontraron un descenso en las tasas de almacenamiento de C_{ant} de ~48% desde la primera mitad de los noventa al periodo 1997–2006. Según Pérez *et al.* (2010b) este descenso está relacionado con las fases de alta y baja Oscilación del Atlántico Norte que actúan sobre el censo volumétrico de las masas de agua presentes en la región. Como se puede deducir de estos resultados, las tasas de almacenamiento pueden variar entre zonas cercanas dependiendo de la dinámica de la región y también del periodo de tiempo estudiado. Debido a todas estas diferentes cantidades encontradas, se necesita una visión más clara de

- from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, doi:10.1073/pnas.0702737104.
- Carracedo LI, Pardo PC, Villaceros-Robineau N, De la Granda F, Gilcoto M, Pérez FF. 2012. Temporal changes of the water masses distribution and transports along the 20° W CAIBOX section (NE Atlantic). *Cienc. Mar.* 38: 263–286.
- Castaño-Carrera M, Pardo PC, Álvarez M, Lavín A, Rodríguez C, Carballo R, Ríos AF. 2012. Anthropogenic carbon and water masses in the Bay of Biscay. *Cienc. Mar.* 38: 191–207.
- Castro CG, Pérez FF, Holley SE, Ríos AF. 1998. Chemical characterisation and modelling of water masses in the Northeast Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 41: 249–279.
- Chen CT, Millero FJ. 1979. Gradual increase of oceanic carbon dioxide. *Nature* 277: 205–206.
- Clayton T, Byrne RH. 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: Total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 40: 2115–2129.
- Dickson AG, Millero FJ. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 34: 1733–1743.
- Dickson AG, Sabine CL, Christian JR (eds.). 2007. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.
- Fraga F, Mouriño C, Manríquez M. 1982. Las masas de agua en la costa de Galicia: Junio–octubre. *Res. Exp. Cient.* 10 51–77.
- Gruber N, Sarmiento JL, Stocker TF. 1996. An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans. *Global Biogeochem. Cycles* 10: 809–837, doi:10.1029/96GB01608.
- Huertas IE, Ríos A, García-Lafuente J, Makaoui A, Rodríguez-Gálvez S, Sánchez-Román A, Orbi A, Ruíz J, Pérez FF. 2009. Anthropogenic and natural CO₂ exchange through the Strait of Gibraltar. *Biogeosciences* 6: 647–662.
- Johnson KM, Wills KD, Butler DB, Johnson WK, Wong CS. 1993. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: Maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.* 17: 1–21.
- Johnson KM, Dickson AG, Eiseid G, Goyet C, Guenther P, Key RM, Millero FJ, Purkerson D, Sabine CL, Schottle RG, Wallace DWR, Wilke RJ, Winn CD. 1998. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: Assessment of the quality of total inorganic carbon measurements made during the US Indian Ocean CO Survey 1994–1996. *Mar. Chem.* 63: 21–37.
- Körtzinger A, Mintrop L, Duinker JC. 1998. On the penetration of anthropogenic CO₂ into the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 103: 18681–18689.
- Le Quéré C. 2009. Closing the global budget for CO₂. *Global Change* 74: 28–31.
- Le Quéré C, Raupach MR, Canadell JG, Marland G, Bopp L, Ciais P, Conway TJ, Doney SC, Feely RA, Foster P, Friedlingstein P, Gurney K, Houghton RA, House JI, Huntingford C, Levy PE, Lomas MR, Majkut J, Metz N, Ometto JP, Peters GP, Prentice IC, Randerson JT, Running SW, Sarmiento JL, Schuster U, Sitch S, Takahashi T, Viovy N, van der Werf GR, Woodward FI. 2009. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nat. Geosci.* 2: 831–836.
- Lee K, Choi SD, Park GH, Wanninkhof R. 2003. An updated anthropogenic CO₂ inventory in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 17: 1116–1133, doi: 10.1029/2003GB002067.
- Lo Monaco C, Metzl N, Poisson A, Brunet C, Schauer B. 2005. Anthropogenic CO₂ in the Southern Ocean: Distribution and los almacenamientos y de las tasas de almacenamiento de C_{ant} para obtener una mejor comprensión del ciclo del carbono en el sistema atmósfera-oceano.

AGRADECIMIENTOS

Parte de los datos presentados en este artículo se han obtenido por medio del proyecto CAIBEX: Intercambios océano-plataforma en el Gran Ecosistema Marino Canario-Ibérico (CTM2007-66408-C02/MAR), concedido por el Ministerio Español de Educación y Ciencia. El primer autor está financiado por una beca predoctoral del programa JAE (Junta para la Ampliación de Estudios) conjuntamente financiada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y el Fondo Social Europeo. Los autores quieren mostrar su agradecimiento a los participantes de la campaña, tanto a la tripulación del B/O *Sarmiento de Gamboa* como a los científicos y al equipo técnico, por su indispensable ayuda. También queremos agradecer enormemente a XA Álvarez-Salgado y V Viéitez dos Santos por proporcionarnos los datos de nutrientes.

-
- inventory at the Indo-Atlantic boundary (WOCE line I6). *J. Geophys. Res.* 110: C06010, doi:10.1029/2004JC002643.
- Mehrbach C, Culbertson CH, Hawley JE, Pytkowicz RM. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18: 897–907.
- Mintrop L, Pérez FF, González-Davila M, Santana-Casiano MJ, Kortzinger A. 2000. Alkalinity determination by potentiometry: Intercalibration using three different methods. *Cienc. Mar.* 26: 23–37.
- Mouriño C, Fraga F. 1985. Determinación de nitratos en agua de mar. *Invest. Pesq.* 49: 81–96.
- Péliz A, Dubert J, Santos AMP, Oliveira PB, LeCann B. 2005. Winter upper ocean circulation in the western Iberian basin, fronts, eddies and poleward flows: An overview. *Deep-Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.)* 52: 621–646.
- Pérez FF, Fraga F. 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Mar. Chem.* 21: 169–182.
- Pérez FF, Vázquez-Rodríguez M, Louarn E, Padín XA, Mercier H, Ríos AF. 2008. Temporal variability of the anthropogenic CO₂ storage in the Irminger Sea. *Biogeosciences* 5: 1669–1679.
- Pérez FF, Aristegui J, Vázquez-Rodríguez M, Ríos AF. 2010a. Anthropogenic CO₂ in the Azores region. *Sci. Mar.* 74(S1): 11–19, doi:10.3989.
- Pérez FF, Vázquez-Rodríguez M, Mercier H, Velo A, Ríos AF. 2010b. Trends of anthropogenic CO₂ storage in North Atlantic water mass. *Biogeosciences* 7: 1–19.
- Pollard RT, Griffiths MJ, Cunningham SA, Read JF, Pérez FF, Ríos AF. 1996. Vivaldi 1991: A study of the formation, circulation and ventilation of Eastern North Atlantic Central Water. *Prog. Oceanogr.* 37: 167–192.
- Ríos AF, Pérez FF, Fraga F. 1992. Water masses in the upper and middle North Atlantic Ocean east of the Azores. *Deep-Sea Res.* 39: 645–658.
- Ríos AF, Pérez FF, Fraga F. 2001. Long-term (1977–1997) measurements of carbon dioxide in the eastern North Atlantic: Evaluation of anthropogenic input. *Deep-Sea Res. II* 48: 2227–2239.

- Ríos AF, Vázquez-Rodríguez M, Padín XA, Pérez FF. 2010. Anthropogenic carbon dioxide in the South Atlantic western basin. *J. Mar. Syst.* 83: 38–44.
- Sabine CL, Tanhua T. 2010. Estimation of anthropogenic CO₂ inventories in the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 2: 175–198.
- Sabine CL, Feely RA, Gruber N, Key RM, Lee K, Bullister JL, Wanninkhof R, Wong CS, Wallace DWR, Tilbrook B, Millero FJ, Peng TH, Kozyr A, Ono T, Ríos AF. 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305: 367–371.
- Thomas H, Ittekkot V. 2001. Determination of anthropogenic CO₂ in the North Atlantic Ocean using water mass ages and CO₂ equilibrium chemistry. *J. Mar. Syst.* 27: 325–336.
- Touratier F, Azouzi L, Goyet C. 2007. CFC-11, $\Delta^{14}\text{C}$ and ^3H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus B* 59B: 318–325, doi:10.1111/j.1600-0889.2006.00247.x.
- Vázquez-Rodríguez M, Padín XA, Ríos AF, Bellerby RGJ, Pérez FF. 2009a. An upgraded carbon-based method to estimate the anthropogenic fraction of dissolved CO₂ in the Atlantic Ocean. *Biogeosci. Discuss.* 6: 4527–4571, doi:10.5194/bgd-6-4527-2009 (<http://www.biogeosciences-discuss.net/6/4527/2009/bgd-6-4527-2009.html>).
- Vázquez-Rodríguez M, Touratier F, Lo Monaco C, Waugh DW, Padín XA, Bellerby RGJ, Goyet C, Metzl N, Ríos AF, Pérez FF. 2009b. Anthropogenic carbon distributions in the Atlantic Ocean: Data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences* 6: 439–451, doi:10.5194/bg-6-439-2009 (<http://www.biogeosciences.net/6/439/2009/bg-6-439-2009.html>).
- Waugh DW, Hall TM, McNeil BI, Key R, Matear R. 2006. Anthropogenic CO₂ in the oceans estimated using transit time distributions. *Tellus B* 58: 376–389.
- Winkler LW. 1888. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 21: 2843–2854, doi:10.1002/cber.188802102122.
- Yool A, Oschlies A, Nurser AJG, Gruber N. 2010. A model-based assessment of the TrOCA approach for estimating anthropogenic carbon in the ocean. *Biogeosciences* 7: 723–751.

*Received June 2010,
received in revised form March 2011,
accepted April 2011.*